ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: BUDOWNICTWO z. 95 Nr kol. 1559

Mariusz JANUSZEWSKI*
Politechnika Koszalińska

WYBRANE PRZYKŁADY MIKROSTRUKTURY MATRYCY CEMENTOWEJ MODYFIKOWANEJ DODATKAMI

Streszczenie. W referacie przedstawiono analizę badań strukturalnych zapraw standardowych, a także zapraw z domieszkami: azotanu wapnia 2% oraz polimerową emulsją w ilości 15%.

Badania mikroskopowe oraz prowadzone równocześnie badania wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości oraz zawartości porów w stwardniałym tworzywie w porównywanych zaprawach wykazały różnice pomiędzy strukturą oraz innymi badanymi cechami. W strukturze zapraw bez domieszek zaobserwować można było przewagę faz C-S-H (hydratu krzemianów) wraz z etryngitem. W zaprawach z domieszką azotanu wapnia struktura zaczynu obfitowała w etryngit oraz portlandyt w postaci płytek. W zaprawie poddanej modyfikacjom emulsji polimerowej stwierdzono natomiast nasycenie struktury włóknami polimerowymi oraz żelem C-S-H.

SELECTED EXAMPLES OF THE MICROSTRUCTURE OF CEMENT PASTE MODIFIED WITH ADDMIXTURES

Summary. The author of the paper presented the analysis of experiments of both standard structural mortar and mortars with such addmixtures as 2% of calcium nitrate and also 15% of polymer emulsion.

Scanning examination and symultaneous experiments conerning ultimate compressive strength, absorbability and the amount of air included in the mortar mix showed similarity between the differences in the examined structures and differences in the remaining features of concretes in question. In the structure of mortars without addixtures one can observe the dominance of phases C-S-H (silicate hydrate) together with etringit. In mortars with the calcium nitrate addmixture the structure of cement paste was full of ettringit and portlandyt in the shape of plates. However, in the mortar modified with polymer emulsion the autor observed the saturation of the structure with polymer fibres and gel of C-S-H.

*Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Józef Jasiczak

1. Wprowadzenie

Zaprawa jako kompozyt składa się z dwóch różnych faz – kruszywa oraz zaczynu cementowego. Opierając się jednak na badaniach mikroskopowych, stwierdzić można, iż zaczyn cementowy również występuje w dwóch różnych fazach. Jedną z nich jest ta część zaczynu, która wypełnia jamy pomiędzy ziarnami kruszywa, drugą natomiast jest otoczka zaczynowa bezpośrednio przylegająca do jego powierzchni [3]. W literaturze określana jest ona mianem strefy przejściowej (interfacial transition zone). W strefie tej zaobserwować można tworzenie się otoczki wodnej, która sztucznie podnosi ogólny wskaźnik w/c, sprzyjając tym samym rozpuszczaniu się składników cementu oraz lepszej penetracji dodatków i domieszek. Innym ważnym zjawiskiem jest tu również wzmożony proces krystalizacji produktów hydratacji. W referacie starano się przybliżyć może nie tyle procesy zachodzące podczas wspomnianej hydratacji, ile jej efekty w postaci kryształów.

2. Charakterystyka przeprowadzonych badań

Program badań obejmował wykonanie zapraw normowych z cementu portlandzkiego CEM I 32,5 o składzie chemicznym podanym w tabeli 1, modyfikowanych domieszkami azotanu wapnia w ilości 2% oraz emulsji polimerowej w ilości 15%.

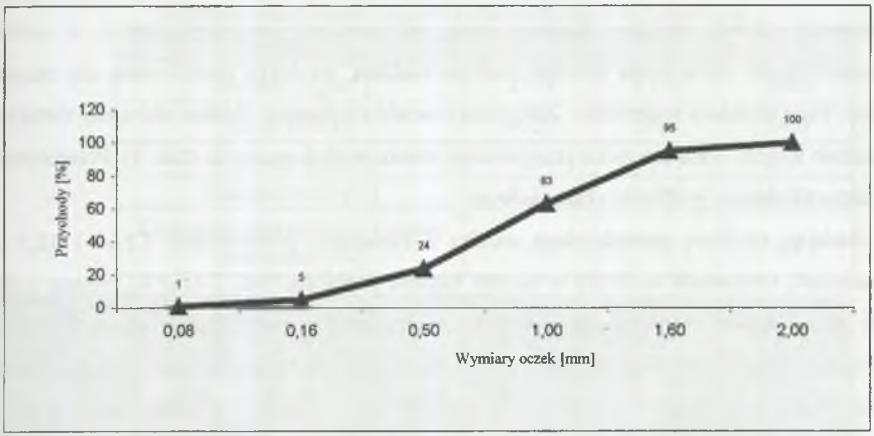
Tabela 1

Skład chemiczny cementu CEM I 32,5 użytego do badań

Składnik	Zawartość [%]
SiO_2	22,04
CaO	65,21
Al_2O_3	5,41
Fe_2O_3	2,26
SO_3	1,95
MgO	2,28
Na_2O+K_2O	0,85

Zaprawy przygotowano zgodnie z wymogami PN-EN 196-1. Do badań wykorzystano piasek normowy o składzie frakcyjnym 0÷2 mm. Krzywą przesiewu pokazano na rys. 1.

Wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie przeprowadzono na beleczkach o wymiarach 40x40x160 mm wg PN-EN 196-1:1996, natomiast nasiąkliwość na kostkach sześciennych o wymiarach 100x100x100 mm. Skład wagowy zarobów wzorcowych podano w tabeli 2.



Rys. 1. Krzywa przesiewu piasku użytego do zapraw wzorcowych wg PN-EN 196-1:1996
Fig. 1. The curve of fines of the sand used to model mortars according to PN-EN 196-1:1996

Tabela 2

Skład zapraw wzorcowych przyjętych do badań strukturalnych [kg/m^3]

Skład zarobu / Numer serii	Z 1	Z 2	Z 3
Cement (skład wg tab.1)	450	450	450
Kruszywo (skład wg rys. 1)	1350	1350	1350
Woda	225	225	225
Dodatek polimerowy (15%)	-	-	67,5
Dodatek azotanu wapnia (2%)	-	9	-
W/C	0,5	0,5	0,5

Jednocześnie wykorzystano beleczki po badaniu wytrzymałości na zginanie, aby korzystając z powstałego naturalnego przełomu zbadać strukturę pod mikroskopem. Badania strukturalne zapraw cementowych przeprowadzono przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej.

3. Wyniki badań i ich analiza

Na kolejnych rysunkach przedstawiono zdjęcia skaningowe trzech rodzajów zapraw wykonanych na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5 z domieszkami oraz bez domieszek. Skład zarobów dobrano mając na uwadze nie tylko różnice w cechach mechanicznych, jakie mogą powstać podczas badania, ale także spodziewano się otrzymać nieco różne struktury materiałów. Założenie okazało się słuszne. Badane elementy różniły się znacznie między sobą nie tylko przy porównywaniu cech fizycznych (tab. 3). Przełożyło się to także na różnice w obrazie skaningowym.

Badając strukturę stwardniałego zarobu z cementem portlandzkim CEM I 32,5 bez domieszek, otrzymano strukturę w dużym stopniu porowatą (rys. 3 oraz 4), bogatą w fazę żelu krzemianowo–wapniowego C-S-H ze znacznymi ilościami igiełek siarczano–glinanu trójwapniowego $C_6AS_3H_{32}$ (etryngitu) (rys. 1 oraz 2) [1, 2]. Potwierdzeniem takich wyników mikroskopowych okazało się zbadanie nasiąkliwości. Wartości okazały się większe w porównaniu z pozostałymi zaprawami. Nie bez znaczenia pozostają tu również badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie. W porównaniu z pozostałymi badanymi próbkami stwierdzono niższą wytrzymałość o 17%.

Dodatek azotanu wapnia (calcium nitrate - CN) spowodował wzrost wytrzymałości o 20% w stosunku do zaprawy standardowej bez domieszek, powodując jednocześnie zagęszczenie struktury i zmniejszenie porów w materiale. Efekt działania tej domieszki obrazują rysunki 6 oraz 7. Zaobserwować można zwiększoną ilość wodorotlenku wapnia otoczonymi uwodnionymi krzemianami wapnia typu C-S-H. Ciekawym zjawiskiem jest tu niewątpliwie fakt niewielkiej ilości etryngitu spowodowany zmniejszoną koncentracją siarczanów skracających hydratację C_3A.

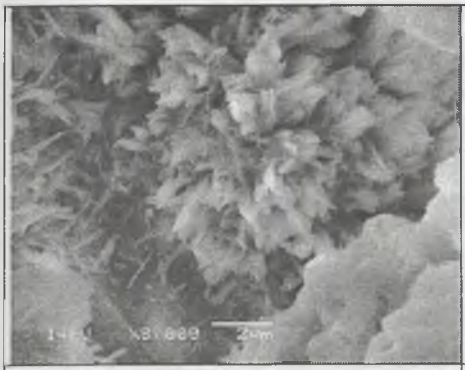
Użycie dodatku polimerowego w ilości 15% spowodowało zwiększenie szczelności zaprawy poprzez najmniejszą spośród badanych nasiąkliwość oraz zawartość powietrza w stwardniałym tworzywie. Nasiąkliwość zmniejszyła się aż o 35% w stosunku do zaprawy standardowej. Stało się tak za sprawą włókien polimerowych (rys. 8-11), wypełniających pory materiału. Kształtem przypominają one nieznacznie igiełki etryngitowe, których obecności w strukturze nie zauważono. Są one jednak dłuższe i bardziej elastyczne niż $C_6AS_3H_{32}$, co powoduje, iż powstała sieć polimerowa szczelnie otula zarówno cząstki zaczynu, jak i kruszywa, utrudniając penetrację wody. Dla porównania długość igiełek etryngitowych wahała się w granicach 2 ÷ 4 μm, natomiast włókna polimerowe miały długość 2 ÷ 15 μm. Na rysunku 9 widoczne jest pojedyncze włókno polimerowe w przekroju, natomiast na

rysunku 10 zaobserwować można rozdrobnione włókna polimerowe w powiększeniu zagęszczające strukturę materiału. Zwiększyła się również wytrzymałość zaprawy na ściskanie (o ok. 10%).

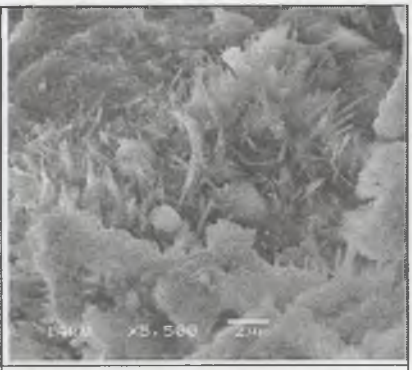
Tabela 3

Wybrane właściwości zapraw wykorzystanych w badaniach

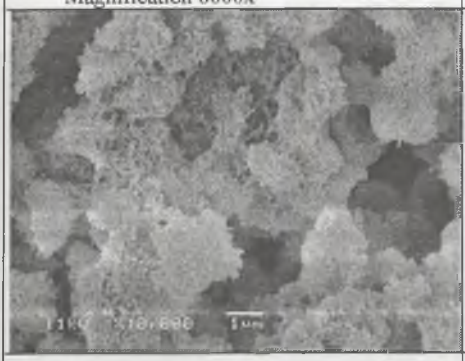
Numer serii	Z 1	Z 2	Z 3
Gęstość [kg/m^3]	2354	2372	2389
$f_{csr\ 28}$ [MPa]	49,5	59,2	54,6
Konsystencja [s]	8	10	13
Nasiąkliwość [%]	8,21	6,54	5,35
Zawartość powietrza w świeżej mieszance [%]	4,6	4,2	4,0



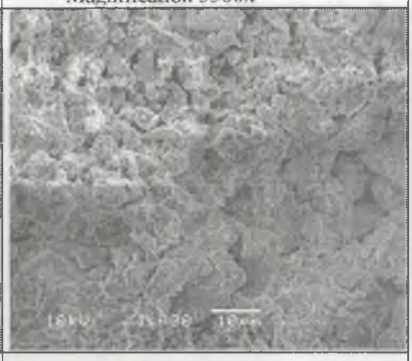
Rys. 2. Zaprawa bez domieszek. Powiększenie 8000x
Fig. 2. Mortar without addmixtures. Magnification 8000x



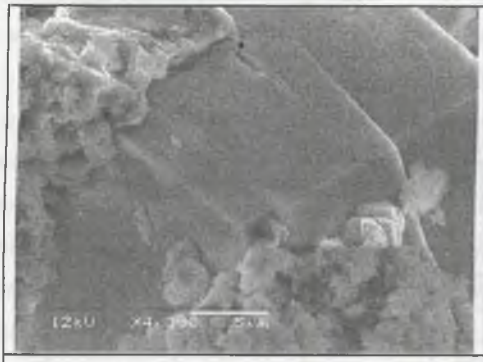
Rys. 3. Zaprawa bez domieszek. Powiększenie 5500x
Fig. 3. Mortar without addmixtures. Magnification 5500x



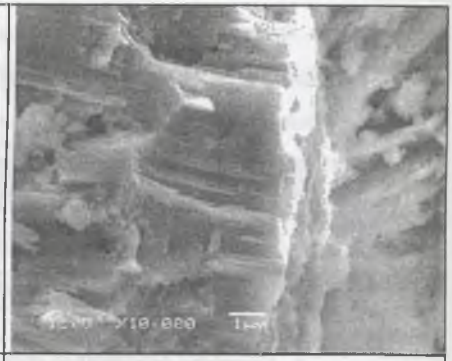
Rys. 4. Zaprawa bez domieszek. Powiększenie 10000x
Fig. 4. Mortar without addmixtures. Magnification 10000x



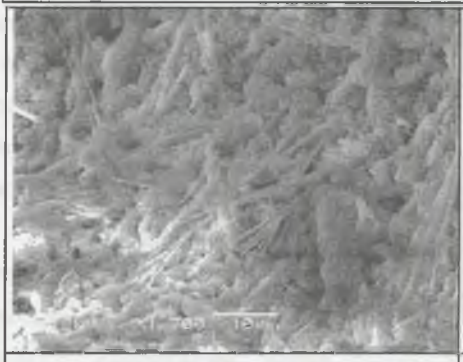
Rys. 5. Zaprawa bez domieszek. Powiększenie 1400x
Fig. 5. Mortar without addmixtures. Magnification 1400x



Rys. 6. Zaprawa z domieszką azotanu wapnia 2%. Powiększenie 4300x
Fig. 6.Mortar with addmixture calcium nitrate 2% Magnification 4300x



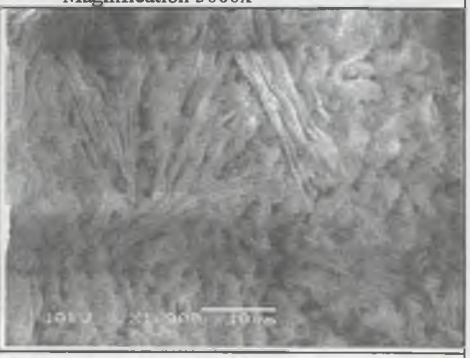
Rys. 7. Zaprawa z domieszką azotanu wapnia 2%. Powiększenie 10000x
Fig. 7. Mortar with addmixture calcium nitrate 2% Magnification 10000x



Rys. 8. Zaprawa z domieszką emulsji polimerowej. Powiększenie 1700x
Fig. 8. Mortar with addmixture polymer emulsion. Magnification 1700x

Rys. 9. Pojedyncze włókno emulsji polimerowej. Powiększenie 3000x
Fig. 9. One polymer fibre polymer emulsion. Magnification 3000x

Rys. 10. Zaprawa z domieszką emulsji polimerowej. Powiększenie 5000x
Fig. 10. Mortar with addmixture polymer emulsion. Magnification 1700x



Rys. 11. Zaprawa z domieszką emulsji polimerowej. Powiększenie 1900x
Fig. 11. Mortar with addmixture polymer emulsion. Magnification 1700x

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić można widoczną zależność pomiędzy rodzajem domieszek do zapraw z jego określanymi w badaniach cechami fizycznymi oraz obrazem struktury. Różnice zauważalne są przede wszystkim w ich wytrzymałości na ściskanie. Największą wytrzymałość posiadała zaprawa z dodatkiem azotanu wapnia, powodując wzmocnienie szkieletu cementowego oraz zmniejszenie ilości porów (porównanie rys. 4 oraz 7). Innym ważnym wnioskiem płynącym z porównania cech fizycznych wszystkich badanych zapraw jest mniejsza nasiąkliwość betonu z domieszką emulsji polimerowej. Wyniki wskazują na fakt, iż z tym rodzajem domieszki beton charakteryzuje się najmniejszą spośród badanych porowatością. Nasiąkliwość była w tym przypadku najmniejsza, co było wynikiem między innymi działania powstałych włókien polimerowych (rys. 8-11), nie pociągnęło to jednak za sobą tak znacznego wzrostu wytrzymałości na ściskanie jak w przypadku dodatku azotanu wapnia. Największe różnice zaobserwowano jednak w samej strukturze. Zaprawa pozbawiona jakiejkolwiek modyfikacji obfitowała w fazę żelową C-S-H, etryngit oraz $Ca(OH)_2$. Zaprawa modyfikowana azotanem wapnia posiadała bardzo wyraźnie ukształtowane płytki $Ca(OH)_2$. Nie stwierdzono żadnych innych zmian strukturalnych. Domieszka polimerowa spowodowała natomiast pojawienie się włókien przenikających $Ca(OH)_2$.

LITERATURA

1. Grzeszczyk S., Matuszek Chmurowska A.: Mikrostruktura strefy przejściowej kruszywo-zaczyn cementowy w betonach wysokowartościowych, III Konferencja Naukowo-Techniczna MATBUD' 2000, Kraków-Mogilany, czerwiec 2000, ss. 124-131.
2. Kudowski W., „Delayed Ettringite formation In Case of Some Untypical Cements", Kudowski Symposium „Scence of Cement and Concrete", Kraków June 2001, pp.139-157.
3. Kudowski W.: Chemia cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
4. PN-EN 196-1:1996 Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Lech Czarnecki

Abstract

On the basis of carried out experiments one may observe, a lineal dependence between the type of addmixtures and concrete physical features and the picture of the structure. There are the noticeable differences mainly in ultimate compressive strength had the mortar with calcium nitrate addmixtute causing the strengthening of cement skeleton and the decrease of the number of pores (compare fig. 4 and 7). Another important conclusion that one may draw from the comparison of physical features of all examined samples is smaller absorbability of concrete with the addmixture of polymer emulsion. The results show, that concrete with this type of addmixture is characterised by the smallest porosity out of all examined samples. In that case the absorbability was the smallest which was the result of the action of created polymer fibres (fig. 8-11). However the increase in compressive strength wasn't as big as in case of the addmixture of calcium nitrate. The greatest differences were observed in the structure itself. The mortar without any addmixtures was full of gel phase C-S-H, ettringit and $Ca(OH)_2$. The mortar modified with calcium nitrate had clearly visible portland plates immersed in $Ca(OH)_2$. No other structural changes were observed. The addmixtures of polymer emulsion caused the appearance of polymer fibres penetrating $Ca(OH)_2$.