

Właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego z dodatkiem mikrosfer glinokrzemianowych

Properties of autoclaved aerated concretes with cenospheres from coal ash

1. Wprowadzenie

Autoklawizowany beton komórkowy (ABK) jest materiałem budowlanym cieszącym się dużą popularnością z powodu bardzo dobrych właściwości termoizolacyjnych i wystarczającej wytrzymałości do wznoszenia ścian. Jedną ze słabych stron autoklawizowanego betonu komórkowego jest jednak jego stosunkowo duża nasiąkliwość. Szczególnie uwidacznia się ona w przypadku wystąpienia ciągłego zawilgocenia materiału, np. z powodu niewłaściwego zabezpieczenia przed działaniem wody lub po prostu błędów budowlanych.

Jedną z metod ograniczenia nasiąkliwości betonu komórkowego może być zastosowanie jako składnika lekkiego wypełniacza o niewielkiej porowatości otwartej, zastępując nim część dużych porów, powstających w czasie reakcji proszku glinowego z jonami wapnia podczas produkcji ABK. Wypełniaczem takim mogą być mikrosfery glinokrzemianowe pozyskiwane jako uboczny produkt spalania węgla w elektrowniach (1-3). Dzięki niskiej powierzchni właściwej i znikomej nasiąkliwości mikrosfery wykorzystać można zarówno suche jak również wilgotne, czy nawet w formie zawiesiny wodnej. Niska gęstość objętościowa, znacznie mniejsza od gęstości spoiw mineralnych lub żywic organicznych pozwala na dużą redukcję gęstości objętościowej kompozytów. Równocześnie polepszeniu ulegają ich właściwości termoizolacyjne. Kulisty kształt mikrosfer poprawia właściwości reologiczne świeżych mieszanek i ułatwia równomierne ich rozprowadzenie w matrycy. Dzięki temu mikrosfery znajdują zastosowanie jako lekki wypełniacz zapraw cementowych i betonów (4, 5). W tym przypadku dzięki ograniczeniu nasiąkliwości kompozytów cementowych dodatek mikrosfer zmniejsza ich nasiąkliwość i poprawia odporność na działanie mrozu. Korzystny wpływ na właściwości kompozytów cementowych, oprócz właściwości spoiwa i kruszywa ma również stosunkowo dobra przyczepność mikrosfer do zaczynu cementowego.

Praca dotyczy kompozytów z dużym udziałem mikrosfer, w których spoiwem była mieszanina wapna i pyłu krzemionkowego, otrzymanych w warunkach hydrotermalnych w 180°C. Wprowadzenie mikrosfer zastępujących duże pory prowadzi do obniżenia nasią-

1. Introduction

Autoclaved aerated concrete is the most popular building material. This porous material has two main desirable properties, well thermo-insulation and satisfactory mechanical strength. But the weak side of all porous materials is relatively high level of water absorbability. This disadvantage is especially important in case of permanent influence of water action caused e.g. by errors made during application connected with absence or existence but damaged water insulation. One of the methods of reduction the water permeability of porous AAC may be using lightweight filler with low open porosity, in place of large pores. This filler may replace the system of gas pores that are produced in reaction of lime with alumina powder while mixing of mineral binders during production of the Autoclaved aerated concretes (AAC). The cenospheres are lightweight hollow spheres comprised largely of silica and alumina and filled with coal combustion gases. Cenospheres are occurring by-product of the burning process at coal-fired power plants, and they have most of the same properties as manufactured hollow-sphere products (1-3). The properties of cenospheres make them possible to use either as dry powder or wet slurry and are easy to handle and provide a low surface area to volume ratio. Cenospheres are much lighter than mineral matrix and most polymer resins and are currently used as filler which reduces the density of composites. Their addition also reduces the thermal conductivity of materials. The spherical shape of cenospheres improves flowability in most applications and provides more even distribution of the filler material. Cenospheres are also lightweight filler which are applied in cement based composites like plasters, mortars and concretes (4, 5). In this case the cenospheres are excellent small-diameter filler because of low bulk density and very low open porosity that cause the reduction of water absorbability and improvement of the freeze resistance. Most of the properties of cement based composites depend on properties of cement paste and fine and coarse aggregate and also of the bond between cement matrix and aggregate.

Composites based on cenospheres, lime and fine quartz sand were prepared by hydrothermal treatment in 180°C. The main physical properties and composition of matrix after autoclaving were

kliwosci i znacznego zwiększenia wytrzymałości mechanicznej, w stosunku do autoklawizowanego betonu komórkowego o zbliżonej gęstości objętościowej. Otrzymane kompozyty cechowały się podobnymi właściwościami termoizolacyjnymi.

Ze względu na dobre właściwości mechaniczne kompozytów zwrócono szczególną uwagę na strefę kontaktową między mikrosferą a matrycą. Strefa kontaktowa kruszywo-cement badana była od wielu lat, i większości wypadków jej budowa odróżnia się od zaczynu cementowego oddalonego od powierzchni kruszywa (6). Dla betonów ze zwykłym kruszywem zaproponowano kilka modeli strefy kontaktowej mających wiele cech wspólnych (7, 8). W przypadku kruszyw lekkich zwykle nie obserwuje się strefy o zmienionej mikrostrukturze w stosunku do zaczynu oddalonego od powierzchni kruszywa. W przypadku obróbki hydrotermalnej kompozytów ze spoiwem mineralnym zazwyczaj w strefie kontaktowej powstaje tobermoryt lub włóknista faza C-S-H (9).

2. Materiały i metody badań

Mikrosfery wykorzystane w pracy stanowią produkt ubocznego spalania węgla w elektrowni Opole. Ich przeciętny skład chemiczny przedstawiał się następująco: $\text{SiO}_2 - 58,0 \pm 5,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26,0 \pm 5,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,0 \pm 0,6$; $\text{CaO} - 2,0 \pm 0,5$ i $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} - 1,2 \pm 0,4$. Wybrane właściwości fizyczne mikrosfer zestawiono w tabeli 1. Frakcje ziarnowe z przedziału 0,125 – 0,50 mm stanowią około 80% frakcji generalnej.

Powstające podczas spalania węgla mikrosfery wraz z popiołami lotnymi gromadzone są w basenach osadczycy na terenie elektrowni, i przed wykorzystaniem np. jako wypełniacz tworzyw sztucznych muszą być oczyszczone i wysuszone. W proponowanym rozwiązaniu technologicznym możliwe jest wykorzystanie mokrych mikrosfer wprost z basenów osadczycy, bez kosztownego procesu ich uszlachetniania i suszenia. W pracy wykorzystano mikrosfery o uziarnieniu z przedziału 0,125 – 0,50 mm, dodawanych do kompozytów w ilościach 56, 59 i 63% wagowo.

Spoiwo stanowiła mieszanina wapna palonego otrzymanego z dekarbonatyzacji czystego węglanu wapnia i pyłu krzemionkowego zawierającego około 96% SiO_2 o powierzchni właściwej wyznaczonej metodą BET na poziomie 24 m^2/g (CHRYSO® Silica). Stosunek CaO/SiO_2 wynosił 2:1, a stosunek wody do spoiwa – 1,3:1. Próbkę przechowywane były w formach w temperaturze otoczenia przez 4h i następnie po rozformowaniu autoklawizowane w 180°C przez 10h. Przed badaniem próbki wysuszono do stałej masy w temperaturze 105°C.

Tablica 1 / Table 1

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI MIKROSFER
PROPERTIES OF CENOSPHERES

Gęstość nasypowa / Bulk density, kg/m^3	400-420
Gęstość / Particle density, kg/m^3	780-820
Temperatura mięknięcia / Softening point, °C	~1000
Współczynnik przewodzenia ciepła Thermal conductivity, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0,09-0,11

obtained. Using cenospheres as compound of AAC lead to reduction of water absorption and significant increase the mechanical strength of composites. The thermal conductivity was at the same level than comparable commercial AAC.

In view of the influence that the lightweight filler-mineral matrix interaction may have on the composite strength and other properties a studies of the interfacial transition zone are important. The interfacial transition zone between hardened cement paste and aggregate has been studied extensively in recent years, after it was discovered that the structure of the paste in the vicinity of solid surfaces may differ distinctly from that of the bulk matrix (6). A number of studies dealing with interfacial transition zone are available in the literature for concrete with normal bulk aggregate and a few papers for concretes with lightweight aggregates. For normal concrete with typical aggregate several models are proposed but they have very common elements (7, 8). In the case of hydrothermal curing of mineral composite the situation is different and in the zone Tobermorite or fibrous C-S-H are formed [9].

2. Experimental details and test methods

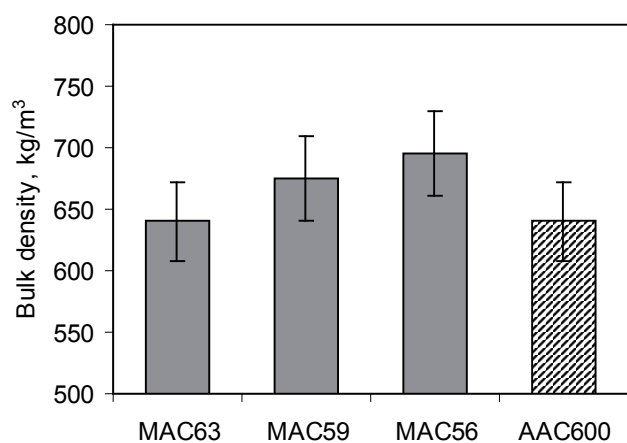
The cenospheres used in this work are by-products of the combustion of pulverized coal at the Opole Power Plant (Poland). Chemical composition of cenospheres was $\text{SiO}_2 - 58.0 \pm 5.0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26.0 \pm 5.0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5.0 \pm 0.6$; $\text{CaO} - 2.0 \pm 0.5$ and sum of K_2O and $\text{Na}_2\text{O} - 1.2 \pm 0.4$. Their physical properties are presented in Table 1. Fractions of grains between 0.125 and 0.50 mm are about 80% of general population of cenospheres.

Because the cenospheres are formed during coal combustion and are collected with fly ashes in power plants pools, most of applications e.g. in plastic technology are require their thorough cleaning and drying. The proposed application in technology AAC is possible to use the wet cenospheres directly from pools, without cleaning and costly drying process. In presented work the separated fraction of cenospheres from 0.125 to 0.50 mm were used. Different amount of cenospheres: 56, 59 and 63% by mass were added to samples.

Binder mix was prepared from burned lime obtained by decarbonisation of pure calcium carbonate and fine silica powder containing 96% of SiO_2 and BET surface of about 24 m^2/g (CHRYSO® Silica). The CaO/SiO_2 ratio was 2:1 and water to binder ratio was 1.3. The samples in moulds were stabilized at room temperature for 4h and hydrothermal treated at 180°C for 10h. Before examination the samples were dried at 105°C.

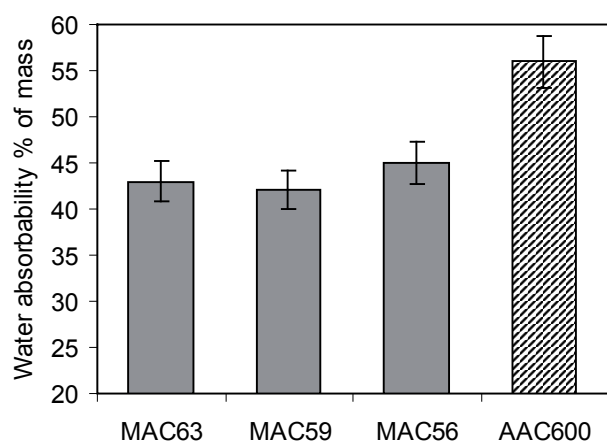
For the strength measurements the universal testing machine QC508B1 (QCTech) in direct compressive test and three-point bending test were used. Thermal conductivity was measured by unsteady-state method using ISOMET 2104 equipped with surface probes (Applied Precision). Phase composition of samples was examined by XRD (Philips X'Pert system) and also SEM observations were made.

Badania mechaniczne przeprowadzono wykorzystując uniwersalną maszynę wytrzymałościową QC508B1 (QCTech) w układzie ściskania osiowego i trójpunktowego zginania. Współczynnik przewodzenia ciepła wyznaczono metoda niestacjonarną w aparacie ISOMET 2104 z głowicami przylgowymi (Applied Precision).



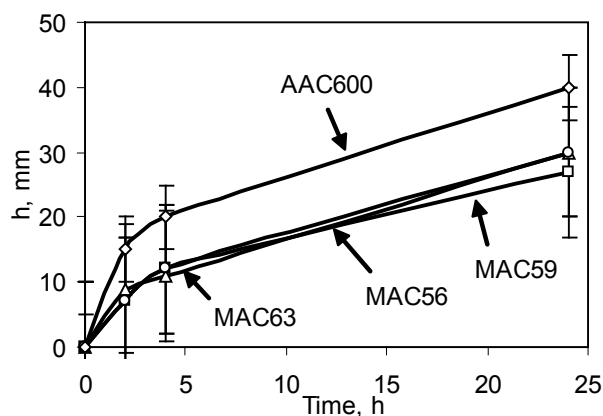
Rys. 1. Gęstość objętościowa kompozytów z mikrosferami

Fig. 1. Bulk density of samples with cenospheres



Rys. 2. Nasiąkliwość kompozytów

Fig. 2. Water absorbability of samples with cenospheres



Rys. 3. Wysokość podciągania kapilarnego w funkcji czasu

Fig. 3. The water absorbability of samples with cenospheres

3. Results

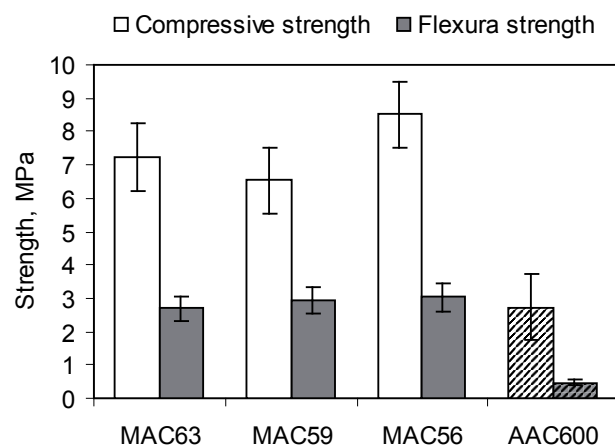
The bulk density of samples with cenospheres is shown in Fig. 1. Addition of cenospheres in amount below 60% leads to reduction of composite density to 700 kg/m³. Composite with higher volume of cenospheres (63% by mass) has lower density, about 600 kg/m³. Water absorbability of samples is presented in Fig. 2. In all cases significant lowering of this parameter was observed. Level of water absorbability for composites with cenospheres is about 20–30% lower than for sample of typical ACC, with similar density.

Replacement of the system of relatively large air pores, which are generated during reaction of aluminium powder with lime, by cenospheres may be a method of improvement the water sorption, one of the weak property of such porous materials. The reduction of the water absorption is also visible in the simple test, in which the water absorbability by samples immersed in water from one side.

Result of this test compared to sample cut from typical block of AAC with similar density is presented in Fig. 3. The absorbability of water was about twice times lower than for reference sample.

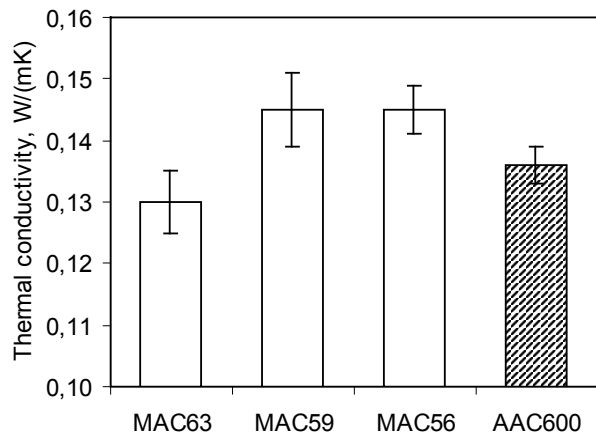
Compressive and bending strength are presented in Fig. 4. Composites with cenospheres with comparable density to the reference sample of typical AAC have at least twice times higher strength. This effect of straightening the composites is connected to the relatively good mechanical properties of cenospheres. The crushing strength of cenospheres is about 6 MPa and depends on their diameter (10).

Replacement of air pores by lightweight filler must have influence on the thermal conductivity of composites. Thermal conductivity of samples with cenospheres in comparison to the AAC reference sample is shown in Fig. 5. Obtained results of this parameter measurement for samples with 63% of cenospheres are similar to the reference sample. Smaller addition of cenospheres is resulting in deterioration of thermal conductivity of composites. For samples with 56% and 59% of cenospheres the thermal conductivity was about 0.145 W/(m·K).



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytów

Fig. 4. Mechanical properties of samples with cenospheres



Rys. 5. Współczynnik przewodzenia ciepła kompozytów z mikrosferami

Fig. 5. Thermal conductivity of samples with cenospheres

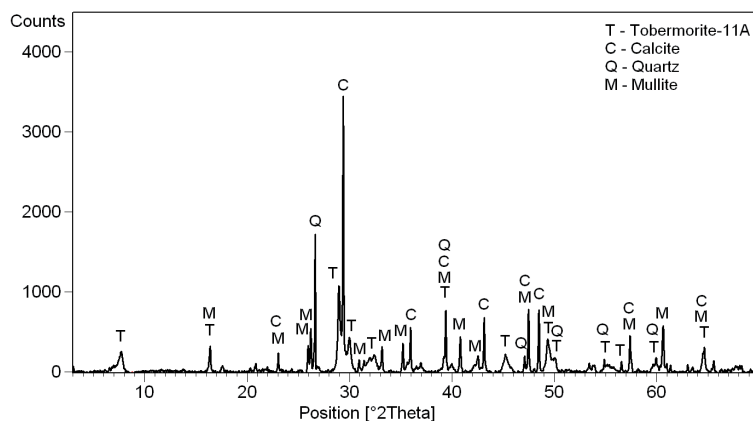
Skład fazowy próbek wyznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Philips X'Pert). Wykonano również obserwacje próbek w mikroskopie skaningowym.

3. Wyniki

Gęstość objętościowa otrzymanych kompozytów przedstawiono na rysunku 1. Dodatek mikrosfer w ilości poniżej 60% prowadził do obniżenia gęstości kompozytów do około 700 kg/m³. Gęstość kompozytów z największym udziałem mikrosfer (63% wag.) wynosiła około 600 kg/m³.

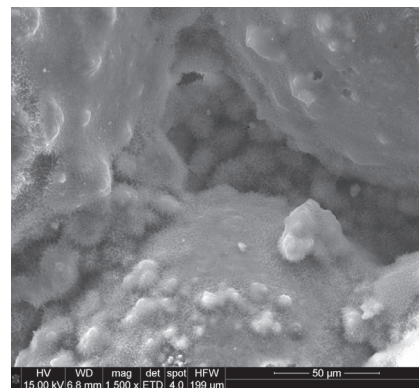
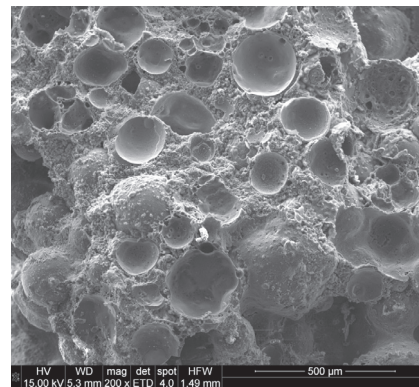
Wyniki badania nasiąkliwości przedstawiono na rysunku 2. We wszystkich przypadkach zaobserwowano zmniejszenie nasiąkliwości o około 20-30% w stosunku do nasiąkliwości autoklawizowanego betonu komórkowego o podobnej gęstości objętościowej (600 kg/m³).

Zastąpienie względnie dużych porów powstających w czasie spieniania masy betonu komórkowego przez mikrosfery może być zatem metodą ograniczenia nasiąkliwości tego rodzaju kompozytów. Szczególnie widoczne jest również ograniczenie wysokości pod-



Rys. 6. Dyfraktogram dla próbki MAC59

Fig. 6. XRD pattern obtained for sample MAC59



Rys. 7. Zdjęcia SEM próbki MAC59. Widok ogólny

Fig. 7. SEM photos of sample MAC59. General view of sample

In Fig. 6 X-ray pattern of MAC59 is shown. Peaks of Mullite and Quartz are connected with the composition of cenospheres. It is important that after 10h of hydrothermal treatment of samples the peaks of 11 Å tobermorite are visible.

Tobermorite is formed in reaction of silica powder with lime and in pozzolanic reaction of cenospheres. This reaction between cenospheres surface and lime ensures good bond between lightweight filler and mineral matrix. Peaks of calcite is connected with the carbonation of lime.

The SEM of sample MAC59 are presented in Fig. 7 and 8. In most cases the main products of reaction have needle-like shape and occasionally compacted forms of hydration products are visible.

The clusters of regular tobermorite crystals – typical for AAC – are not observed.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the results obtained in this work:

1. Addition of cenospheres in amount higher than 60% by mass of composites leads to the density of about 600 kg/m³.
2. For this volume of cenospheres the thermal conductivity is at the same level as AAC reference sample, with similar density.
3. Water absorbability of composites is at least 20% lower than the reference.

ciągania kapilarnego wody, wyznaczonej w prostym teście, w którym próbka zanurzona jest jednym końcem w wodzie.

Otrzymane wyniki badania zdolności podciągania kapilarnego w czasie wraz z wynikami dla próbki odniesienia wyciętej z bloczku ABK o gęstości 600 kg/m^3 przedstawiono na rysunku 3. Wysokość podciągania kapilarnego wody dla otrzymanych kompozytów z mikrosferami jest około dwukrotnie mniejsza w stosunku do nasiąkliwości próbki odniesienia.

Właściwości mechaniczne kompozytów z mikrosferami przedstawiono na rysunku 4. Wytrzymałość kompozytów w stosunku do próbki odniesienia (ABK) jest co najmniej dwukrotnie większa. Efekt ten związany jest ze stosunkowo dobrymi właściwościami mechanicznymi mikrosfer. Wytrzymałość na miazdzenie mikrosfer jest funkcją ich średnicy i wynosi około 6 MPa (10).

Zastąpienie dużych porów powietrznych mikrosferami glinokrzemianowymi wpływa na izolacyjność cieplną kompozytów. Współczynnik przewodzenia ciepła otrzymanych kompozytów względem próbki odniesienia przedstawiono na rysunku 5. Przy zawartości mikrosfer równej 63% jego wartość jest na podobnym poziomie co dla próbki odniesienia, natomiast wprowadzenie mniejszych ilości mikrosfer powoduje niewielkie pogorszenie tego parametru. Dla próbek z 56% i 59% mikrosfer uzyskano wartość współczynnika przewodzenia ciepła na poziomie 0,145 W/(m·K).

Na rysunku 6 przedstawiono dyfraktogram otrzymany dla próbki MAC59 (59% mikrosfer). Widoczne są piki pochodzące od mullitu i kwarcu (związane z obecnością ich wtrąceń w mikrosferach) oraz, co wydaje się ważne, po 10h autoklawizacji piki pochodzące od 11 Å tobermorytu.

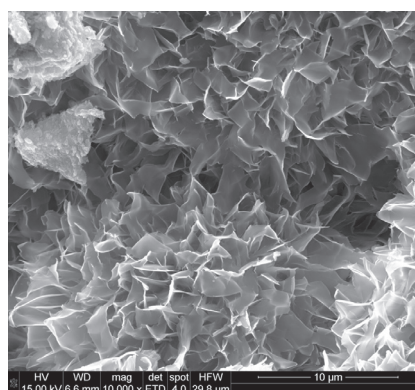
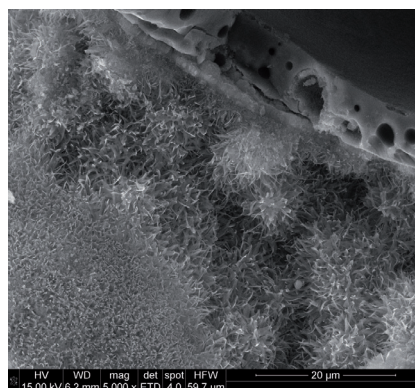
Tobermoryt powstaje zarówno w reakcji między składnikami spoiwa jak też w reakcji pucolanowej mikrosfer. Produkty tej reakcji formujące się na powierzchni mikrosfer zapewniają dobrą przyczepność mikrosfer do matrycy. Widoczne piki kalcytu związane są z karbonatyzacją nie przereagowanego wapna.

Na rysunkach 7 i 8 przedstawiono zdjęcia z obserwacji w mikroskopie skaningowym próbki MAC59. W większości przypadków głównym produktem reakcji są włókniste formy C-S-H oraz lokalnie zagęszczone produkty reakcji pucolanowej. Nie zaobserwowano natomiast typowych dla autoklawizowanego betonu komórkowego skupisk dużych kryształów tobermorytu.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Dodatek mikrosfer glinokrzemianowych w ilości powyżej 60% pozwala otrzymać kompozyty o gęstości objętościowej około 600 kg/m^3 .
2. Współczynnik przewodzenia ciepła otrzymanych kompozytów z mikrosferami jest na zbliżonym poziomie do autoklawizowanego betonu komórkowego o podobnej gęstości objętościowej.



Rys. 8. Produkty reakcji powstałe na powierzchni mikrosfer

Fig. 8. Products formed on cenospheres surface

4. Composites with cenospheres replacing the air pores have compressive strength equal about 7 MPa and bending strength about 3 MPa.
5. Products of reaction in hydrothermal condition have in most cases needle-like shape. The clusters of tobermorite crystals were not observed.

Taking into consideration the results of test it can be concluded that the fly-ash cenospheres may be a way to reduce water absorbability of porous autoclaved composites without deterioration of thermal conductivity. The additional effect is significant increasing the mechanical properties of such composites. In wet technology possible use of cenospheres in green state without drying is cost-effective and promising direction of their applications.

Literatura / References

1. P. K. Kolay, D. N. Singh, Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, *Cem. Concr. Res.*, **31** (2001) 539-542.
2. G. L. Fisher, D. P. Y. Chang, M. Brummer, Fly ash collected from electrostatic precipitators: Microcrystalline structures and they mystery of the spheres, *Science*, **192** (1976) 553-555.
3. W. Pichór, M. Petri, Properties of the cenospheres from coal ash, *Ceramika*, **80** (2003) 705-710.
4. A. K. Suryavanshi, R. N. Swamy, Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 1783-1789.

3. Nasiąkliwość kompozytów jest co najmniej 20% mniejsza w porównaniu do próbek odniesienia
4. Wytrzymałość na ściskanie otrzymanych kompozytów z mikrosferami glinokrzemianowymi wynosi około 7MPa, a wytrzymałość na zginanie około 3 MPa.
5. Powstająca C-S-H na powierzchni mikrosfer cechuje się włóknistym kształtem. Nie zaobserwowano skupisk dużych kryształów tobermorytu.

Podsumowując, można stwierdzić, że mikrosfery z popiołów lotnych mogą stanowić dodatek do lekkich, spienionych kompozytów otrzymywanych metoda autoklawizacji, obniżając ich nasiąkliwość, przy zachowaniu dobrej izolacyjności. Dodatkowo uzyskuje się efekt znacznego zwiększenia wytrzymałości w stosunku do typowego autoklawizowanego betonu komórkowego. Jednocześnie możliwość stosowania mikrosfer bez kosztownego ich suszenia stanowi obiecujący kierunek wykorzystania mikrosfer glinokrzemianowych w przemyśle materiałów budowlanych.

5. V. Lilkov, N. Djabarov, G. Bechev, K. Kolev, Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part I: Physical and mechanical properties, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1635-1640.
6. W. Pichór, M. Petri, Properties of Fibre Reinforced Composites with cenospheres from coal ash, *Kompozyty*, **11**, 4 (2004) 319-325.
7. D. Breton, A. Carles-Gibergues, G. Ballivy, J. Grandet, Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **23** (1993) 335-346.
8. R. Zimbelman, A Contribution to the problem of cement-aggregate bond, *Cem. Concr. Res.*, **15** (1985) 801-808.
9. W. Pichór, The interfacial transition zone between filler and matrix in cement based composites with cenospheres, *Kompozyty*, **6**, 3 (2006) 71-77.
10. W. Pichór, K. Mars, E. Godlewska, R. Mania, Mechanical properties of metal-coated cenospheres, *Kompozyty*, **10**, 2 (2010) 149-153.