*Paweł Walczak*
*Paweł Szymański*
*Jan Małolepszy*

# Wpływ składu chemicznego ($CaO/SiO_2$) autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK) na jego właściwości

INFLUENCE OF THE AUTOCLAVED AERATED CONCRETE (AAC) CHEMICAL COMPOSITION ($CAO/SIO_2$) ON ITS PROPERTIES

## Streszczenie

Artykuł jest kontynuacją badań podejmujących zagadnienie wpływu własności krzemionkowych popiołów lotnych, stosowanych jako kruszywo w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, w technologii PGS, na jego właściwości użytkowe [1].

Autorzy przyjmując założenia do programu badawczego kierowali się praktyką rzeczywistego procesu produkcyjnego. Badania były przeprowadzane w skali technologicznej, w długim okresie czasu, pozwalającym na występowanie w toku produkcji betonu wielu sytuacji, wymuszających korekty składu mieszanki. Konsekwencją takich działań technologicznych w większości przypadków jest niewiadoma w postaci wielkości zmian podstawowych właściwości użytkowych gotowego wyrobu.

Do analizy wybrano grupę betonów charakteryzującą się zbliżoną zawartością spoiwa w mieszance. Popioły lotne stosowane jako kruszywo pochodziły z różnych źródeł. Różniły się przede wszystkim wielkością strat prażenia.

Pierwszy etap badań wykazał pewne zależności pomiędzy właściwościami fizycznymi popiołów lotnych a właściwościami gotowego wyrobu [1]. Do najważniejszych właściwości popiołów lotnych należy zaliczyć: wodożądność, powierzchnię właściwą i straty prażenia. Właściwości te wpływają na optymalną ilość wody w mieszance, a w konsekwencji na wytrzymałość ABK.

Autorzy kontynuując swoje badania zbadali skład chemiczny betonu komórkowego, jego mikrostrukturę i skład chemiczny popiołów lotnych, zastosowanych do jego produkcji. Starali się powiązać zebrane informacje z właściwościami gotowego wyrobu, tj.

*Paweł Walczak – H+H Polska Sp. z o.o.*

*Paweł Szymański – H+H Polska Sp. z o.o., Politechnika Poznańska*

*prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych*

wytrzymałością na ściskanie i skurczem przy wysychaniu. Zaobserwowane zależności i różnice w budowie mikrostruktury pod mikroskopem skaningowym, pozwalają na lepsze zrozumienie procesów zachodzących podczas obróbki hydrotermalnej. Autorzy uważają, że skład chemiczny i warunki obróbki hydrotermalnej mają istotny wpływ na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego produkowanego w technologii PGS.
**Słowa kluczowe**: autoklawizowanym beton komórkowy, krzemionkowe popioły lotne, technologia PGS, stosunek $CaO/SiO_2$, C-S-H, tobermoryt

## Abstract

The article is a continuation of the research about relationship between the properties of the fly ash used as an aggregate in a production of the autoclaved aerated concrete in PGS technology and its properties [1].

Authors adopting assumptions for the research program were guided by the actual practice of the production process. The tests were conducted on the technological scale, in the long term, allowing for the presence in production of cellular concrete many situations, forcing adjustments in composition. The consequence of such technological measures, in most cases, is unknown in the terms of volume changes in the basic functional properties of the finished product.

The analysis group of AAC is characterized by similar content of a binder in the mix. Fly ashes used as an aggregates came from various sources and they differ among themselves mainly by loss on ignition.

The previously part of this study shown some correlation between properties of the fly ash and properties of finished product [1]. Fly ash water demand, specific surface area and loss on ignition are the most important properties of the fly ashes. These properties are responsible for optimal amount of water in the mixture and consequently for strength of AAC.

Authors continued their research. Chemical composition, microstructure of autoclaved aerated concrete and chemical composition of the fly ash were tested. The correlation between properties of finished product (compressive strength, drying shrinkage) and chemical composition of AAC were found. Observed correlations and differences in the microstructure of the AAC, observed using SEM, may allow ~~a~~ to better understand the reaction under hydrothermal conditions. According to the Authors: chemical composition and conditions of hydrothermal treatment have a significant impact on properties of the autoclaved aerated concrete, produced in PGS technology.
**Keywords:** AAC, siliceous fly ash, PGS technolgy, CaO/SiO2, C-S-H, tobermorite

# 1. Wstęp

Wymogi Unii Europejskiej w sprawie emisji dwutlenku węgla do atmosfery wymuszają na producentach energii elektrycznej stosowanie energii odnawialnej, co w ciągu ostatnich kilku lat spowodowało wzrost zużycia biomasy [2]. Popiół lotny powstający przy spalaniu węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych jest powszechnie stosowany w wielu technologiach materiałów budowlanych: w produkcji cementów, betonów towarowych, autoklawizowanego betonu komórkowego, czy ceramiki wypalanej. Wszyscy producenci w codziennej praktyce przemysłowej mają styczność z problemami technologicznymi wywołanymi zmieniającymi się właściwościami tego surowca, które niejednokrotnie pogarszają jakość produkowanych przez nich wyrobów [3, 4, 5].

Istniejące problemy stosowania popiołów lotnych do produkcji cementów i betonów towarowych dotyczą również producentów autoklawizowanego betonu komórkowego. Z tego powodu autorzy [1] szukali zależności pomiędzy właściwościami fizycznymi popiołów lotnych a właściwościami elementów drobnowymiarowych z betonu komórkowego (wyprodukowanych w technologii PGS), by móc w sposób tani i szybki ocenić przydatność i wpływ krzemionkowych popiołów lotnych na właściwości wyrobu. Dotychczas przeprowadzone badania wykazały istotną zależność wytrzymałości na ściskanie ABK od w/s*. Badane mieszanki betonowe miały taką samą konsystencję masy, pomimo różnych ilości wody w masie. Dalsze badania wykazały, że ilość wody jest uzależniona w znacznej części od powierzchni właściwej popiołów lotnych stosowanych jako kruszywo, a te z kolei od ich wodożądności i strat prażenia [1].

Autorzy podjęli się dalszej analizy materiału próbując określić, jak skład chemiczny popiołów lotnych i masy betonu komórkowego wpływa na jego właściwości.

Technologia PGS, jest technologią, w której nie stosuje się cementu, a jako spoiwa używa się wspólnie zmielonego: wapna palonego, gipsu i części popiołów lotnych. W przypadku technologii PGS reakcja w warunkach hydrotermalnych opiera się na reakcji pucolanowej, pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a popiołami lotnymi. Jak wiadomo, krzemionka zawarta w popiołach lotnych i wodorotlenek wapnia różnią się rozpuszczalnością w temperaturze 20°C. Równowaga następuje dopiero w temperaturze 140–180°C, kiedy to dochodzi do powstawania nowych faz w obecności nasyconej pary wodnej [6].

W warunkach hydrotermalnych rodzaj i ilość uwodnionych krzemianów wapnia jest uzależniona w głównej mierze od temperatury i ciśnienia pary wodnej, oraz od składu chemicznego i rozdrobnienia surowców wyjściowych. Do najczęściej występujących faz w betonie komórkowym należą: faza C-S-H (zarówno w postaci żelowej, jak i włóknistej), oraz tobermoryt i w mniejszej ilości xonotlit [7].

Z racji tego, iż badania [1] były prowadzone z użyciem popiołów lotnych, a nie piasku kwarcowego, można się spodziewać nieco innych produktów hydratacji i innego stopnia ich wykrystalizowania, niż w przypadku technologii piaskowych [8]. Ważnym elementem jest, że powstające fazy w procesie autoklawizacji są ściśle powiązane ze stosunkiem C/S**. Przy niskim stosunku C/S, rzędu 0,66 przy zastosowaniu popiołów lotnych głównym produktem hydratacji jest girolit [7]. Natomiast przy stosowaniu kwarcu (ze względu na jego niższą rozpuszczalność) głównymi produktami są tobermoryt i xonotlit [9]. Taylor w swoich badaniach wykazał, że girolit jest stabilny przy niskim stosunku C/S i temperaturze poniżej 150°C [10], ale późniejsze badania wykazały, że jest stabilny również w 200°C [11].

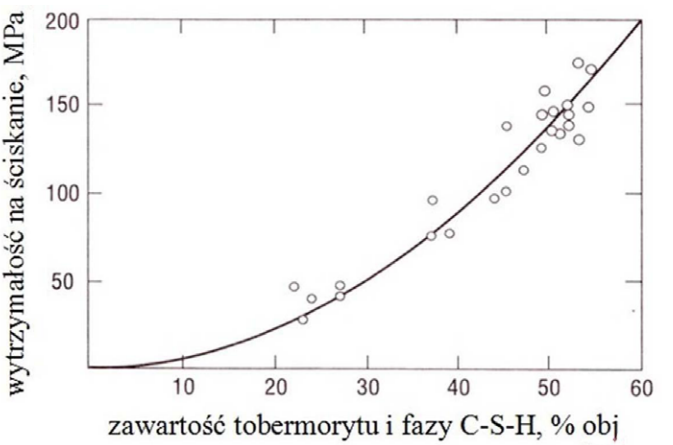
* *w/s – stosunek ilości wody do sumy składników suchych w mieszance*

** *C/S – stosunek molowy $CaO/SiO_2$*

Tobermoryt jest fazą powstającą przy C/S~0,83. Jego powstawanie dodatkowo ułatwia obecność takich jonów jak $Al^{3+}$ [7]. O ile duża ilość jonów $Al^{3+}$ sprzyja jego powstawaniu, to skutecznie blokuje jego rekrystalizację w xonotlit [13]. Tobermoryt przy C/S większym od 0,83 jest fazą nietrwałą i rekrystalizuje w xonotlit, którego C/S jest zbliżone do 1,0 [12].

Jak wykazują liczne badania, w obecności jonów $Al^{3+}$, formą przejściową przed powstaniem tobermorytu są hydrogranaty – niezależnie od tego, czy stosowany jest piasek, czy popiół lotny. Szybkość ich powstawania i trwałość są uzależnione od uziarnienia nośnika krzemionki [14, 15, 16].

Wyższe stosunki C/S powodują powstawanie produktów bardziej wykrystalizowanych, co przekłada się na mniejsze wartości skurczu przy wysychaniu i wyższe wytrzymałości na ściskanie, ale zbyt duży udział dobrze wykrystalizowanych faz powoduje pogorszenie wytrzymałości. Aby zapewnić jak najlepszą wytrzymałość, powinno się zapewnić jak najwyższą ilość tobermorytu i fazy C-S-H (rys. 1) [17].




Rys. 1. Zależność wytrzymałości elementów autoklawizowanych od zawartości tobermorytu i fazy C-S-H [17]

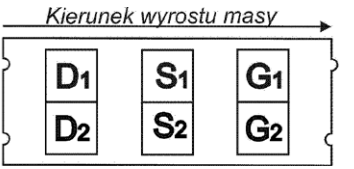
# 2. Część doświadczalna

## 2.1. Cel i metodyka badań

Badania są kontynuacją wcześniejszych badań [1], gdzie zaobserwowano zależności pomiędzy właściwościami popiołów lotnych a właściwościami wyrobów z betonu komórkowego. Autorzy kontynuując badania starali się określić, w jaki sposób skład chemiczny popiołów lotnych wpływa na właściwości użytkowe bloczków z ABK. W tym celu wszystkie próbki popiołów lotnych i betonu komórkowego poddano analizie XRF a wybrane analizie SEM-EDS. Do dalszych badań odrzucono próbkę ABK1, ponieważ do jej wyprodukowania użyto 25% mniej szlamu odpadowego niż w przypadku pozostałych prób. Powodem odrzucenia próbki było doświadczenie autorów, z którego wynika, że większa ilość szlamu odpadowego w technologii PGS powoduje obniżenie wytrzymałości.

Badania wytrzymałości na ściskanie próbek z autoklawizowanego betonu komórkowego przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami. Wycinanie kostek do badań

wytrzymałościowych odbywało się według schematu pokazanego na rys. 2. Do dalszych analiz wykorzystano materiał pobrany z miejsca oznaczonego na rys. 2 jako „G".




Rys. 2. Schemat wycinania kostek do badań z bloczka betonu komórkowego

## 2.2. Właściwości chemiczne popiołów lotnych

Popioły lotne, zastosowane jako kruszywo w produkcji betonu komórkowego poddano analizie chemicznej – XRF (tabela 1) i analizie ziarnowej, która nie wykazała znaczących różnic w uziarnieniu popiołów. Zastosowane popioły lotne cechują się zbliżonym składem chemicznym a największe różnice w składzie można zaobserwować w przypadku tlenku glinu (2,6%). Pomimo niewielkich rozbieżności w składzie chemicznym widać duże różnice we właściwościach fizycznych. Dla porównania próbka popiołów lotnych FA7 ma wodożądność większą od próbki FA3 o prawie 67%. Z kolei próbka FA4 ma straty prażenia większe ponad czterokrotnie od próbki FA5. Jak pokazano we wcześniejszych badaniach, istnieje zależność pomiędzy powierzchnią właściwą popiołów lotnych a ich powierzchnią właściwą – rośnie wraz ze wzrostem ilości niespalonego węgla [1].

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości popiołów lotnych

| **oznaczany tlenek, % wagowy** | **oznaczenie próbek popiołów lotnych** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **FA 2** | **FA 3** | **FA 4** | **FA 5** | **FA 6** | **FA 7** |
| **$SiO_2$** | 46,7 | 46,9 | 46,0 | 46,3 | 46,5 | 47,1 |
| **$Al_2O_3$** | 24,3 | 23,6 | 21,7 | 23,8 | 22,4 | 24,0 |
| **$Fe_2O_3$** | 7,7 | 7,9 | 7,2 | 8,2 | 7,5 | 7,4 |
| **CaO** | 4,7 | 5,3 | 5,6 | 5,0 | 4,8 | 4,7 |
| **$Na_2O_2$** | 2,3 | 2,1 | 1,4 | 2,5 | 1,7 | 1,6 |
| **$K_2O$** | 3,0 | 3,0 | 3,2 | 3,2 | 3,3 | 3,3 |
| **MgO** | 3,4 | 3,3 | 3,6 | 3,2 | 3,0 | 3,0 |
| **$P_2O_5$** | 0,6 | 0,5 | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| **$SO_3$** | 0,9 | 1,0 | 0,7 | 1,1 | 1,0 | 1,2 |
| **$TiO_2$** | 1,1 | 1,1 | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| **wodożądność, %** | 25 | 24 | 32 | 25 | 34 | 40 |
| **straty prażenia, %** | 2,23 | 1,68 | 4,99 | 1,07 | 2,35 | 3,04 |
| **powierzchnia właściwa, $cm^2/g$** | 4100 | 3700 | 3900 | 3300 | 4200 | 5000 |

## 2.3. Właściwości betonu komórkowego

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w laboratorium zakładowym i danych odnośnie procesu produkcyjnego wyliczono teoretyczną wartość współczynnika C/S. Na podstawie analizy chemicznej gotowego wyrobu, wykonanej za pomocą XRF, wyliczono faktyczną wartość współczynnika C/S. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań betonu komórkowego (wytrzymałość na ściskanie i skurcz przy wysychaniu), oraz jego skład chemiczny wyrażony za pomocą C/S.

Tabela 2. Wpływ C/S betonu komórkowego na jego właściwości

| | oznaczenie próbek betonu komórkowego | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ABK 2 | ABK 3 | ABK 4 | ABK 5 | ABK 6 | ABK 7 |
| wytrzymałość na ściskanie, MPa | 4,0 | 3,6 | 4,2 | 4,5 | 3,7 | 3,6 |
| skurcz przy wysychaniu, mm/m | 0,35 | 0,46 | 0,08 | 0,32 | 0,30 | 0,81 |
| C/S teoretyczny[1] | 0,66 | 0,62 | 0,68 | 0,71 | 0,66 | 0,62 |
| C/S rzeczywisty[2] | 0,68 | 0,65 | 0,70 | 0,71 | 0,65 | 0,63 |

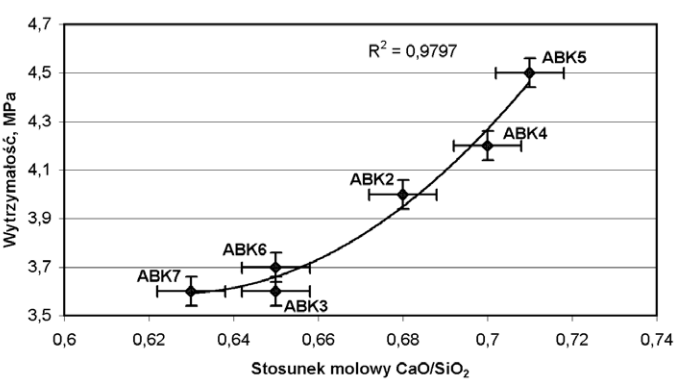
[1] *Wyliczony na podstawie recept technologicznych i wyników badań surowców w laboratorium zakładowym*
[2] *Wyliczony na podstawie analizy chemicznej wykonanej za pomocą XRF*

## 2.4. Omówienie wyników badań

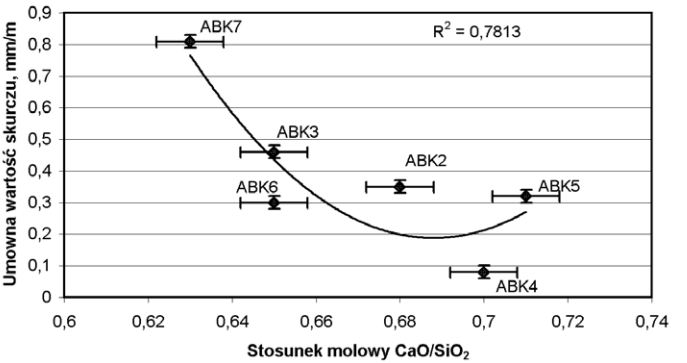
Na podstawie otrzymanych wyników właściwości popiołów lotnych, otrzymanych w poprzedniej części badań [1], można się było spodziewać zmienności chemicznej tegoż surowca. Niemniej jednak wyniki analizy chemicznej pokazują jasno, że popioły lotne pomimo zróżnicowanych właściwości, mają bardzo zbliżony skład chemiczny (tabela 1).

Chcąc przekonać się jaki wpływ na właściwości gotowego wyrobu ma skład chemiczny, pokazano zależność wytrzymałości na ściskanie od stosunku C/S (rys. 3).

Kolejną cechą gotowego wyrobu, którą poddano ocenie był skurcz przy wysychaniu, a jego zależność od C/S pokazano na rys. 4.




Rys. 3. Zależność wytrzymałości betonu komórkowego od stosunku C/S




Rys. 4. Zależność skurczu przy wysychaniu od C/S

Jak widać na rysunku 3 i 4 właściwości ABK: wytrzymałość na ściskanie i skurcz przy wysychaniu są uzależnione od stosunku C/S. Wraz ze wzrostem stosunku C/S rośnie wytrzymałość na ściskanie, a maleje wartość skurczu przy wysychaniu. Autorzy podejrzewają, że odpowiedzialnym za wzrost wytrzymałości i spadek skurczu jest większy stopień wykrystalizowania fazy C-S-H. Potwierdziły to badania mikrostruktury autoklawizowanego betonu komórkowego metodą SEM-EDS.

Badanie mikrostruktury SEM-EDS wykazały, że w próbce ABK5 o stosunku C/S 0,71 obserwuje się znacznie więcej form krystalicznych, takich jak C-S-H, oraz hydrogranatów ($C_xA_yS_mH_n$). Widać również wyraźnie przekształcenia C-S-H w tobermoryt, jak również występujące zbliźniaczenia C-S-H – tobermoryt. Stwierdzono również obecność anhydrytu we wszystkich próbkach poddanych analizie.

## 3. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego z biomasą wykazują większą wodożądność w porównaniu do popiołów ze spalania samego węgla.
2. Wzrost C/S w ABK wpływa na:
   – zwiększoną wytrzymałość ABK,
   – zmniejszenie skurczu przy wysychaniu,
   – zwiększenie stopnia wykrystalizowania fazy C-S-H.
3. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie zaobserwowano w przypadku próbki betonu komórkowego ABK5 o C/S 0,71.

## Literatura

[1] A. Łagosz, P. Szymański, P. Walczak, CWB, Special Issue, 22–25 (2011).
[2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 15 grudnia 2000 r.
[3] E. Giergiczny, Z. Giergiczny, CWB, 3, 157–163 (2010).
[4] A. Garbacik, T. Baran, Dni Betonu, 2008.
[5] Z. Giergiczny, M. Gawlicki, „Budownictwo Technologie, Architektura", lipiec–wrzesień, 34–37, (2005).
[6] Iler R.K. „The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, New York 1979.

[7] Taylor H. F. W., "The Chemistry of Cements", Academic Press, London, New York 2000.
[8] N. Narayanan, K. Ramamurthy, Cement and Concrete Research, 30, 457–464 (2000).
[9] R. Siauciunas, K. Baltakys, Cement and Concrete Research, 34, 2029–2036 (2004).
[10] A. L. Mackay, H.F.W. Taylor, Mineral. Mag, 30, 80–91, (1953).
[11] R. Jauberthie, M. Temimi, M. Laqerbe, Cement and Concrete Research, 26, 1335–1339, (1996).
[12] W. Nocuń-Wczelik, Cement and Concrete Research, 27, 83–92, (1997).
[13] S. Show, S.M. Clark, C.M.B Hebderson, Chemical Geology, 167, 129–140, (2000).
[14] D.S. Klimesch, A. Ray, Cement and Concrete Research, 28, 1317–1323 (1998).
[15] D.S. Klimesch, A. Ray, Cement and Concrete Research, 28, 1109–1117, (1998).
[16] R. Siauciunas, A. Baltusnikas, Cement and Concrete Research, 33, 1789–1793 (2003).
[17] J. Dyczek, Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika, Z.42, Kraków 1979.