

Dr hab. inż. Gabriela Rutkowska, prof. SGGW

Instytut Inżynierii Lądowej

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa

Mgr inż. Michał Musiał

Kerakoll Polska Sp. z o.o., ul. Katowicka 128, 95-030 Rzgów

Trwałość zaczynów i zapraw żużlowo-alkalicznych w warunkach wysokich temperatur

Durability of Slag-Alkali Pastes and Mortars under High-Temperature Conditions

Streszczenie

Dynamiczny postęp budownictwa wymusza prace nad zwiększeniem trwałości materiałów budowlanych w różnych warunkach środowiskowych. Jednym z najpopularniejszych materiałów budowlanych jest beton, który powstaje z połączenia cementu, kruszywa, wody i dodatków. Środowisko o wysokiej temperaturze jest przykładem wymagających warunków. Od wielu lat prowadzone są badania nad tradycyjnymi zaprawami cementowymi i betonem w tym środowisku. Celem badań eksperymentalnych była ocena wpływu wysokiej temperatury na mikrostrukturę i wybrane właściwości past, w których OPC został całkowicie zastąpiony spoiwem geopolimerowym. Do badań przygotowano dwie pasty geopolimerowe na bazie różnych GGBS aktywowanych alkalicznie i porównano z pastą OPC. Próbkę past utwardzano, a następnie ogrzewano w piecu w temperaturze 200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C. Właściwości funkcjonalne past wiążących, tj. wytrzymałość na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania, a także wytrzymałość na ściskanie w podwyższonej temperaturze, określano na próbkach o wymiarach 40x40x160 mm i weryfikowano zmiany liniowe. W ostatnim etapie eksperymentu ogrzewane próbki badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i SEM. Stosując spoiwo geopolimerowe zamiast OPC można uzyskać beton odporny na środowisko o wysokiej temperaturze. Badania wykazały, że zaczyny żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wysokich temperatur, często osiągając stabilność nawet w temperaturach powyżej 1000°C.

Abstract

One of the most popular building material is concrete which is made of a combination of cement, aggregate, water and additives. High-temperature environment is an example of demanding conditions. Research on traditional cement mortars and concrete in this environment has been provided for many years. The aim of the experimental studies was to evaluate the effect of high temperature on the microstructure and other properties of pastes where OPC was totally replaced by geopolymer binder. In this study were tested two geopolymer pastes based on different GGBS alkali activated and compared to OPC paste. Samples of pastes were cured and then heated in an oven at 200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C. The functional properties of binder pastes, i.e., compressive strength after 2, 7 and 28 days of maturation, as well as compressive strength at elevated temperature, were determined using samples of 40x40x160 mm and linear changes were verified. In last stage of experiment heated samples were tested with X-ray diffraction and SEM. Using geopolymer binder instead of OPC it is possible to

obtain concrete resistant in high temperature environment. Studies have shown that slag-alkaline binders exhibit high resistance to high temperatures, often maintaining stability even at temperatures exceeding 1000°C.

1. Wprowadzenie

Współczesna cywilizacja w dużej mierze opiera się na wykorzystywaniu zaawansowanych materiałów budowlanych, w tym betonu, który odgrywa fundamentalną rolę w tworzeniu infrastruktury. Wzrost wymagań dotyczących wytrzymałości, trwałości oraz odporności na ekstremalne warunki środowiskowe, w tym wysokie temperatury, stawia przed technologami betonu nowe wyzwania. Konieczność opracowania materiałów, które będą w stanie utrzymać swoje właściwości w skrajnych warunkach, staje się szczególnie istotna w kontekście rosnącego zapotrzebowania na beton odporny na wysokie temperatury. Tradycyjne betony, a także zaprawy cementowe, były już od dawna przedmiotem badań pod kątem ich odporności termicznej. Badania te ujawniają jednak poważne ograniczenia – betony oparte na cemencie portlandzkim tracą swoje właściwości mechaniczne już w temperaturach powyżej 200°C, a przy 700°C ich wytrzymałość maleje do zaledwie 5% początkowej wartości. Betony wysokowartościowe wykazują większą odporność, utrzymując swoje parametry do około 400°C, ale dalszy wzrost temperatury prowadzi do ich poważnego osłabienia. Jednym z obiecujących rozwiązań w tym zakresie są spoiwa żużlowo-alkaliczne, opracowane w połowie XX wieku. Ich badania rozpoczął Kühl, a rozwinięciem tej technologii zajął się Purdon. Przełomowy moment nastąpił jednak w latach 70. XX wieku, kiedy Głuchowski dokładnie opisał proces produkcji spoiw żużlowo-alkalicznych, które nie wymagają klinkieru [1]. Od tego czasu materiały te zyskują coraz większe zainteresowanie wśród inżynierów i naukowców. Spoiwa żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wyjątkową odpornością na działanie środowisk korozyjnych oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Ich głównymi składnikami są granulowany żużel wielkopiecowy, będący produktem ubocznym procesu produkcji surówki żelaza, oraz aktywator alkaliczny. Produkcja tych materiałów jest mniej energochłonna w porównaniu do tradycyjnych spoiw cementowych, co czyni je bardziej ekologicznymi oraz ekonomicznymi. Choć mechanizmy oddziaływania wysokich temperatur na klasyczne zaczyny cementowe są stosunkowo dobrze poznane, sytuacja w przypadku spoiw żużlowo-alkalicznych jest znacznie mniej zbadana. Dopiero w ostatnich latach, szczególnie w Czechach, zainteresowanie tym tematem wzrosło, a badania nad właściwościami tych materiałów stają się coraz bardziej intensywne. W szczególności badania prowadzone przez Rovnaníka, Bayera i Rovnaníkovą wskazują na potencjał tych spoiw, który może znaleźć zastosowanie w materiałach odpornych na wysokie temperatury [2-5]

W pierwszym eksperymencie zbadano podstawowe właściwości zapraw żużlowo-alkalicznych (gęstość, porowatość, wytrzymałość, przewodnictwo cieplne). Do ich wytworzenia użyto żużla wielkopiecowego aktywowanego szkłem wodnym i piasku normowego. Próbkę formowano, dojrzewały 28 dni w wodzie, a następnie je suszono i nagrzewano do 1200°C. Wraz ze wzrostem temperatury rosła porowatość (najmocniej między 200–600°C), a gęstość malała do 600°C. Wytrzymałość na ściskanie spadała do 800–900°C, by potem rosnąć dzięki krystalizacji nowych faz. Podobnie zachowywała się wytrzymałość na zginanie. Przewodnictwo cieplne ostatecznie spadło o 40%. Kluczowe zmiany zachodziły przy 600°C (dehydratacja), 800°C (rozpad CSH) i 1200°C (krystalizacja akermanitu, spiekanie).

Zaprawy wykazały lepszą odporność na wysokie temperatury niż tradycyjny beton, co czyni je odpowiednimi do zastosowań ognioodpornych. Rovnaník, Bayer i Rovnaníková badali zastosowanie rozdrobnionej porcelany elektrotechnicznej (także z wermikulitem) jako kruszywa w zaprawach żużlowo-alkalicznych. Użyto żużla aktywowanego szkłem wodnym. Porcelana, w przeciwieństwie do piasku, zachowuje stabilność objętościową do 1200°C, co czyni ją odpowiednią do zastosowań wysokotemperaturowych. Badania wykazały: wytrzymałość na ściskanie spada do 800°C, a potem rośnie – przy porcelanie wzrost jest intensywniejszy dzięki fazie szklistej, wytrzymałość na zginanie zmniejsza się łagodniej niż ściskanie, potem rośnie dzięki zagęszczeniu strefy kontaktu, porowatość rośnie od 600°C, ale przy porcelanie spada przy 1200°C dzięki tworzeniu fazy ciekłej, wypełniającej pory. Porcelana poprawia odporność termiczną, ogranicza niekorzystne przemiany krzemionki i wzmacnia strukturę zaprawy w wysokich temperaturach. Aby poprawić odporność zapraw żużlowo-alkalicznych na wysokie temperatury, badacze zastąpili tradycyjne kruszywo mieszaniną porcelany elektrotechnicznej i wermikulitu. Wermikulit, lekki i stabilny termicznie minerał, miał ograniczyć spadki wytrzymałości przy 200–800°C. Choć dodatek ten rzeczywiście łagodził tempo spadku wytrzymałości, to zaprawy z wermikulitem wykazywały 2–3 razy niższą wytrzymałość na ściskanie niż te z porcelaną lub piaskiem. Po 1000°C wzrost wytrzymałości był niewielki, co wiązano z początkiem spiekania wermikulitu (ok. 1150°C). Zaprawy z wermikulitem były też bardziej porowate – szczególnie w okolicach 1000°C, kiedy osiągał on maksimum pęcznienia. Choć porcelana częściowo kompensowała te efekty poprzez tworzenie fazy ciekłej, ostatecznie stwierdzono, że wermikulit obniża trwałość i zwartość zapraw, a jego użycie jest niekorzystne technologicznie i ekonomicznie. Do produkcji spoiwa żużlowo-alkalicznego stosuje się granulowany żużel wielkopiecowy o wysokim stopniu zeszklenia, uzyskiwany dzięki szybkiemu chłodzeniu. Dawniej chłodzony wolno na hałdach, żużel krystalizował, tracąc właściwości hydrauliczne. Próby użycia krystalicznego żużla jako kruszywa w zaprawach ogniotrwałych wykazały, że zaprawy te szybko tracą wytrzymałość – już przy 200°C spada ona o 50%, a przy 1000°C następuje ich całkowita destrukcja. Podobny przebieg ma wytrzymałość na zginanie. W związku z tym krystaliczny żużel nie nadaje się do zastosowań wysokotemperaturowych, choć może być wykorzystywany w zaprawach do warunków standardowych. Niemniej jednak, nic nie stoi na przeszkodzie, aby używać tego rodzaju surowca wtórnego do produkcji zapraw pracujących w normalnych warunkach, co jest korzystne ze względu na uzyskiwanie wysokich wytrzymałości. Włókna polipropylenowe, choć skuteczne w tradycyjnych betonach, nie poprawiają wytrzymałości zapraw żużlowo-alkalicznych w wysokich temperaturach. Badania wykazały, że zaprawy z ich dodatkiem mają niższą wytrzymałość na ściskanie, a ich wytrzymałość na zginanie spada szybciej powyżej 300°C. Znacznie lepsze efekty uzyskano stosując rozdrobnioną porcelanę elektrotechniczną jako kruszywo – poprawia ona trwałość w wysokich temperaturach i sprawdza się jako warstwa ognioodporna, zwłaszcza w tunelach komunikacyjnych [2-4].

Celem przeprowadzonych badań była szczegółowa ocena trwałości zaczynów żużlowo-alkalicznych poddanych działaniu podwyższonych temperatur oraz analiza związanych z tym zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych. Badania pozwoliły na identyfikację dominujących mechanizmów degradacji oraz wskazanie potencjalnych kierunków optymalizacji ich składu dla zwiększenia ich stabilności cieplnej i mechanicznej.

2. Materiał badawczy i metodyka

Do badań przygotowano zaczyn referencyjny oraz dwa zaczyny geopolimerowe do sporządzenia których wykorzystano dwa rodzaje żużla wielkopiecowego mielonego (GGBS). Pierwszy pochodził z huty stali Port Talbot (Wielka Brytania), a drugi z huty stali w Katowicach (Polska). Zaczyny zawierające żużel aktywowane były węglanem sodu. Charakterystyka chemiczna obu zastosowanych żużli została przebadana i przedstawiona w tabeli 1. Próbkę oznaczono:

CEM - zaczyn cementowy

ZAW – zaczyn z żużla angielskiego aktywowany węglanem sodu,

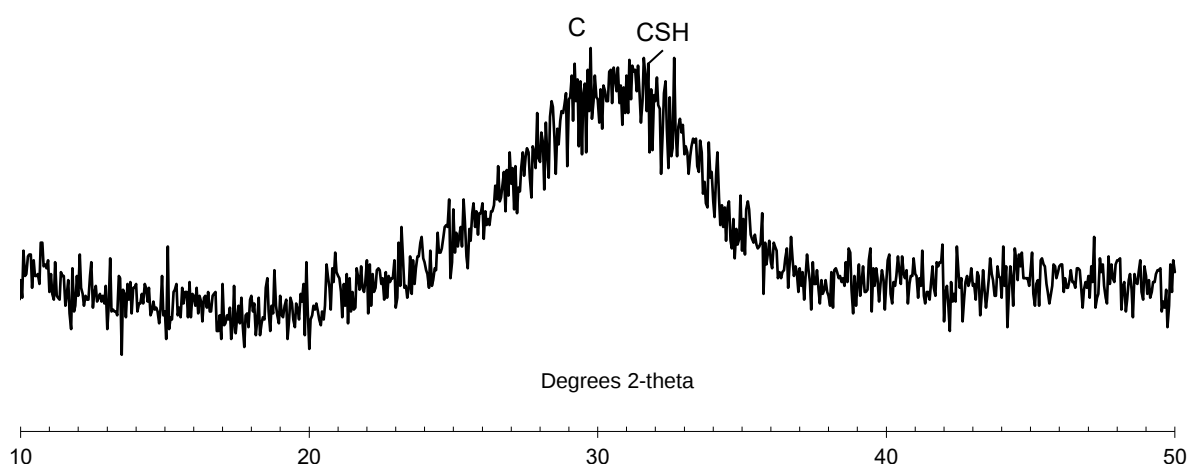
ZKW – zaczyn z żużla katowickiego aktywowany węglanem sodu.

Tabela 1. Skład chemiczny żużla wielkopiecowego

Table 1. Chemical composition of blast furnace slag

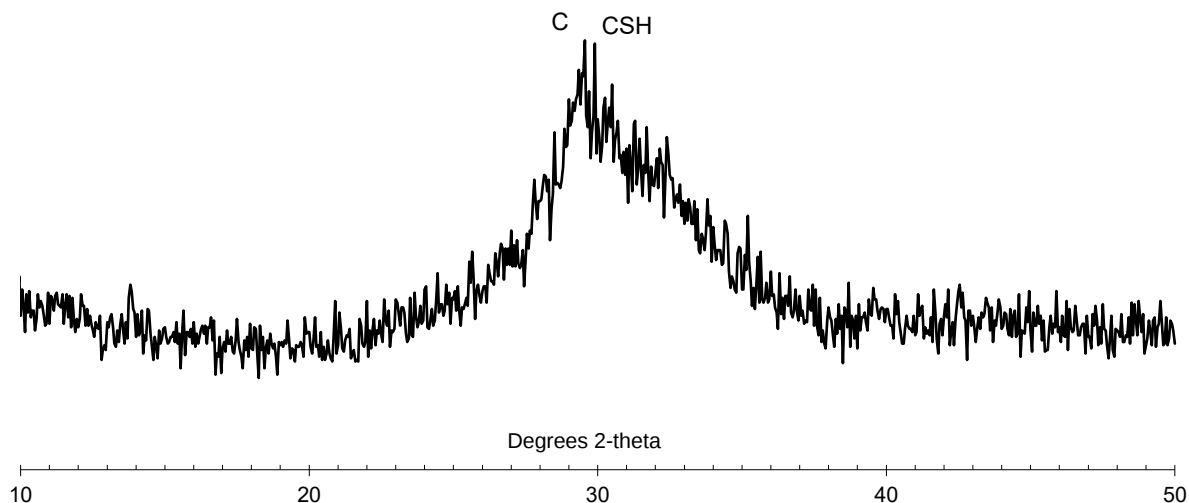
Rodzaj żużla	Skład chemiczny [% mas.]						Powiechnia amorficzna fazy [%]	Powierzchnia Blaine [cm ² /g]
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O _{eq}		
Port Talbot (UK)	35,28	40,02	12,89	8,23	0,23	1,14	95	475
Katowice (PL)	38,73	45,90	8,18	4,33	0,90	1,22	90	380

Żużle wykazują niewielkie różnice w składzie, przy czym żużel brytyjski charakteryzuje się drobniejszą strukturą i wyższym stopniem zeszklenia. Przeprowadzona analiza składu fazowego metodą rentgenograficzną – rysunek 1 i 2, potwierdziła wysoki stopień amorficzności obu materiałów, z wyraźnym maksimum w zakresie 25–35 stopni 2θ, związanym z obecnością faz C-S-H oraz kalcytu.



Rys.1. XRD żużla z Port Talbot GGBS

Fig. 1. XRD of slag from Port Talbot GGBS



Rys. 2. XRD żużla z Katowic GGBS

Fig. 2. XRD of slag from Katowice GGBS

Do przygotowania zaczynu referencyjnego wykorzystano cement portlandzki (OPC) CEM I 32.5N o normalnej wytrzymałości wczesnej, spełniający wymagania zawarte w EN 197-1:2012 [11]. Jako aktywatora alkalicznego żużli wielkopieczowych użyto szkła wodnego o module krzemianowym $M_k=1,3$ i orientacyjnej zawartości wody ok. 50% a także bezwodnego węgla sodu. Skład zaczynów przedstawiono w tabeli.2.

Tabela 2. Skład przygotowanych zaczynów

Table 2. Composition of prepared slurries

Rodzaj próbki	Ilość składników [mas %]					
	Port GGBS	Katowice GGBS	CEM I 32,5 N	Na_2CO_3	Szkło wodne	Woda
ZAS	73,5%	-	-	-	12	17,7%
ZKS	-	72,0%	-	-	12	18,0%
CEM	-	-	80%	-		20,0%

Zawartość wody w zaprawach została określona zgodnie z normą EN 196-3:2016-12 [12], w celu uzyskania standardowej konsystencji. Po wymieszaniu przygotowano próbki o wymiarach 40×40×160 mm, wykorzystując stół wibracyjny. Wszystkie próbki były następnie przechowywane przez 28 dni w temperaturze $22\pm 2^\circ C$ i przy wilgotności względnej wynoszącej co najmniej 90%. W pierwszej fazie badań, skupiającej się na dynamice hydratacji, przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach, zgodnie z normą EN 196-1:2016-07 [13]. W drugiej fazie utwardzone próbki zaczynów były poddawane ogrzewaniu w piecu laboratoryjnym, a następnie badane. Próbki zostały podzielone na grupy i poddane działaniu różnych temperatur, w zakresie od $200^\circ C$ do $1200^\circ C$. Temperaturę w piecu zwiększano ze stałą szybkością $5^\circ C$ na minutę, utrzymywano ją na docelowym poziomie przez 60 minut, a następnie pozwolono próbkom na naturalne chłodzenie po wyłączeniu pieca. Po schłodzeniu próbki poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą EN 196-1:2016-07 [13], a także zbadano ich zmiany liniowe. W końcowym etapie eksperymentu próbki

po ogrzewaniu analizowano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Analiza mikrostrukturalna została przeprowadzona przy użyciu SEM Quanta 250 FEG (FEI) wyposażonego w system spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) do analizy składu chemicznego. Skład fazowy został określony metodą proszkową Debye’a-Scherrera-Hulla [14]. Metoda ta zakłada, że w badanej próbce część ziaren jest ustawiona względem padającego promieniowania rentgenowskiego w taki sposób, że określona liczba płaszczyzn sieciowych spełnia warunek interferencji opisany równaniem Bragga-Wulfa:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

gdzie:

n – rząd odbicia,

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm],

d – odległość międzypłaszczyznowa [nm],

θ – kąt Bragga [°].

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania.

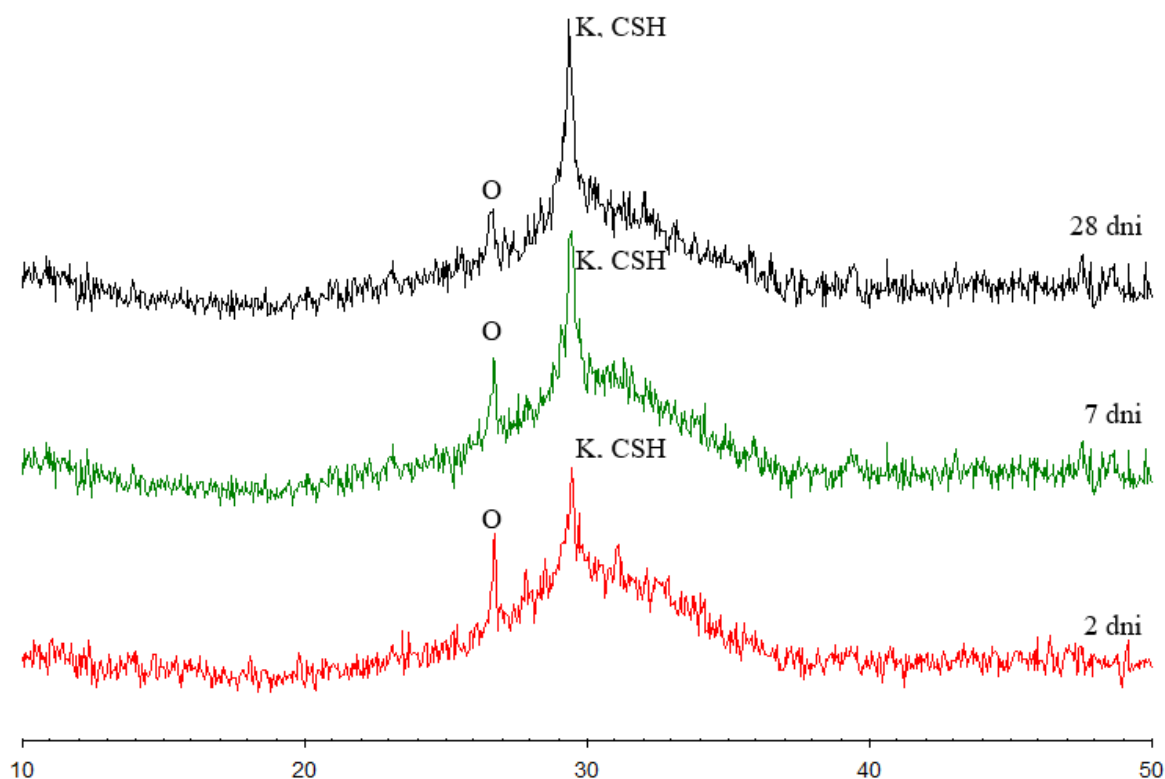
Tabela 3. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie poszczególnych próbek

Table. 3. Flexural and compressive strength of individual samples

Okres dojrzewania [dni]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
	CEM	ZAW	ZKW	CEM	ZAW	ZKW
2	3,6	2,3	1,1	16,2	14,3	7,4
7	4,7	2,8	2,4	30,8	21,0	16,0
28	6,6	3,7	3,5	43,6	33,4	21,7

Zaczyn cementowy (CEM) wykazuje najwyższą wytrzymałość na zginanie w każdym okresie dojrzewania, osiągając 6,6 MPa po 28 dniach. Zaczyn z żużlu angielskiego (ZAW) i katowickiego (ZKW) charakteryzują się niższą wytrzymałością, przy czym ZAW osiąga nieco lepsze parametry niż ZKW na każdym etapie dojrzewania. W porównaniu do CEM, ZAW po 28 dniach osiąga 56% jego wytrzymałości, natomiast ZKW jedynie 53%. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, CEM wykazuje najwyższą wytrzymałość na ściskanie, osiągając 43,6 MPa po 28 dniach. W przypadku zaczynów z żużlem wytrzymałość na ściskanie również rośnie wraz z wiekiem, jednak jest niższa niż dla zaczynu cementowego. Najlepsze wyniki wśród zaczynów osiąga ZAW, który po 28 dniach osiąga 76% wytrzymałości CEM, natomiast ZKW tylko 50% tej wartości. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zaczyn cementowy (CEM) stanowi punkt odniesienia dla oceny właściwości zaczynów z żużlem aktywowanych węglanem sodu. Wykazuje on znacznie wyższą wytrzymałość zarówno na zginanie, jak i na ściskanie, co potwierdza jego dominację pod względem właściwości mechanicznych. Zaczyny z żużlem, zwłaszcza ZAW, wykazują umiarkowaną wytrzymałość i mogą być stosowane w aplikacjach o niższych wymaganiach konstrukcyjnych. Ich użycie może być uzasadnione względami ekologicznymi i ekonomicznymi, jednak wymaga dalszej optymalizacji składu oraz technik aktywacji w celu

zwiększenia ich parametrów wytrzymałościowych. Wykonane badania składu fazowego metodą XRD (rysunek 3) wykazują zwiększoną ilość kalcytu [K] - świadczącą o większym stopniu zkarbonatyzowania próbek zaczynów. Obecny jest również kwarc oraz charakterystyczny rozmyty pik pochodzący od fazy CSH. Poza rosnącą ilością kalcytu nie obserwuje się zmian.



Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynu ZAW po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania
Fig. 3. Diffraction patterns of ZAW paste after 2, 7, and 28 days of curing

Krzywe DTA-TG potwierdzają obecność fazy CSH poprzez obecność dużych efektów endotermicznych w zakresie temperatur 155-170°C związanych z dehydratacją uwodnionych krzemianów wapniowych oraz wyraźnych efektów egzotermicznych związanych z wolastonizacją i krystalizacją niezhydratyzowanego żużla. Trzeba zauważyć, iż odnotowano mniejsze straty masy związane z dehydratacją. Na podstawie uzyskanych wyników zaobserwowano duże efekty endotermiczne z minimum w przedziale temperatur 140-165°C, nie zaobserwowano wyraźnych efektów egzotermicznych związanych z wolastonizacją oraz krystalizacją niezhydratyzowanego żużla, co nie oznacza, że procesy te nie zaszły. Prawdopodobnie zwiększona ilość węgla wapnia, zawartego w zaczynie, pochłonęła pewną ilość energii cieplnej na rzecz reakcji dekarbonatyzacji, zachodzącej w zbliżonych temperaturach. Po 28 dniach dojrzewania beleczki poddano wygrzewaniu w piecu we wcześniej założonych temperaturach. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.

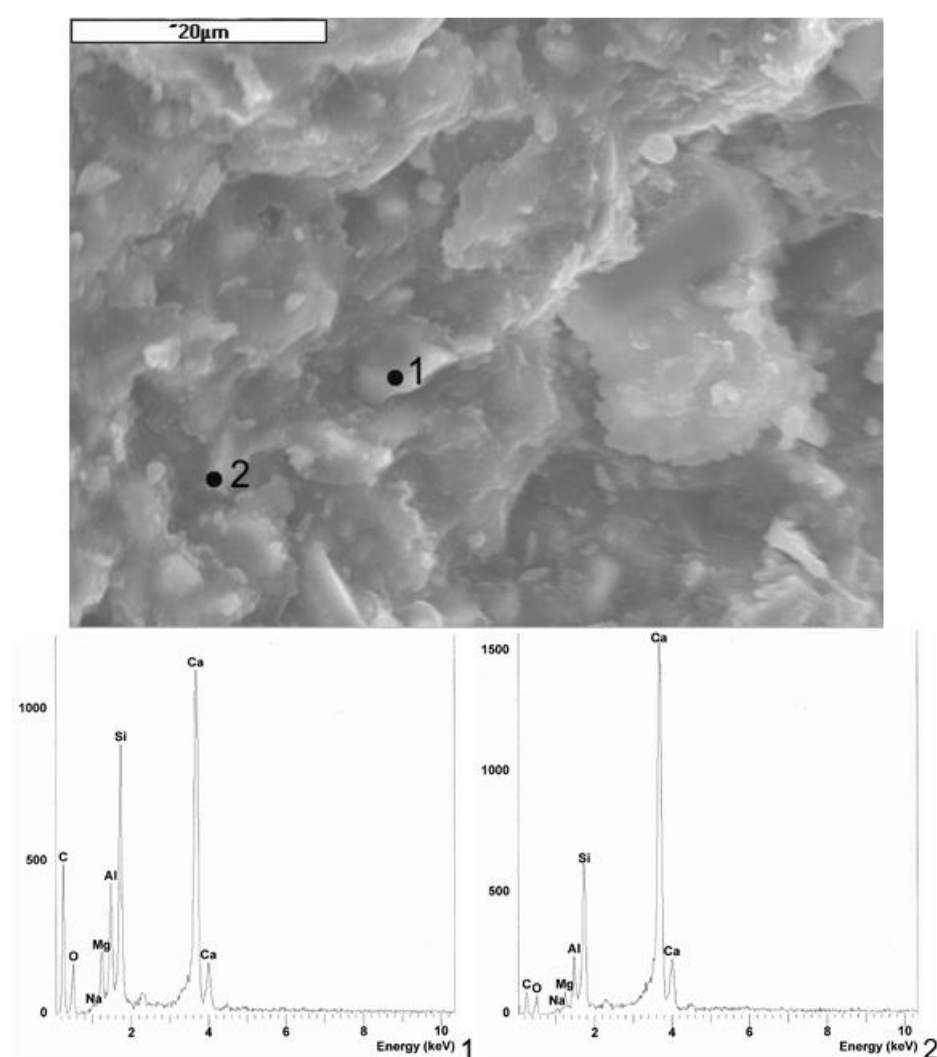
Tabela. 4. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek wygrzewanych w różnych temperaturach

Table 4. Flexural and compressive strength of samples cured at different temperatures

Rodzaj próbki	Temperatura [° C] / Wytrzymałość na zginanie [MPa]						
	20	200	400	600	800	1000	1200
CEM	6,6	6,9	1,7	1,1	1,0	0,9	1,3
ZAW	3,7	6,9	3,4	1,6	1,0	1,5	2,9
ZKW	3,5	6,0	3,2	1,2	0,9	0,5	1,0
	Temperatura [° C] / Wytrzymałość na ściskanie [MPa]						
	20	200	400	600	800	1000	1200
CEM	43,6	48,1	54,8	35,4	23,7	9,6	18,6
ZAW	33,4	44,8	44,0	48,4	38,5	29,5	23,3
ZKW	21,7	42,3	41,5	36,8	14,5	5,6	3,7

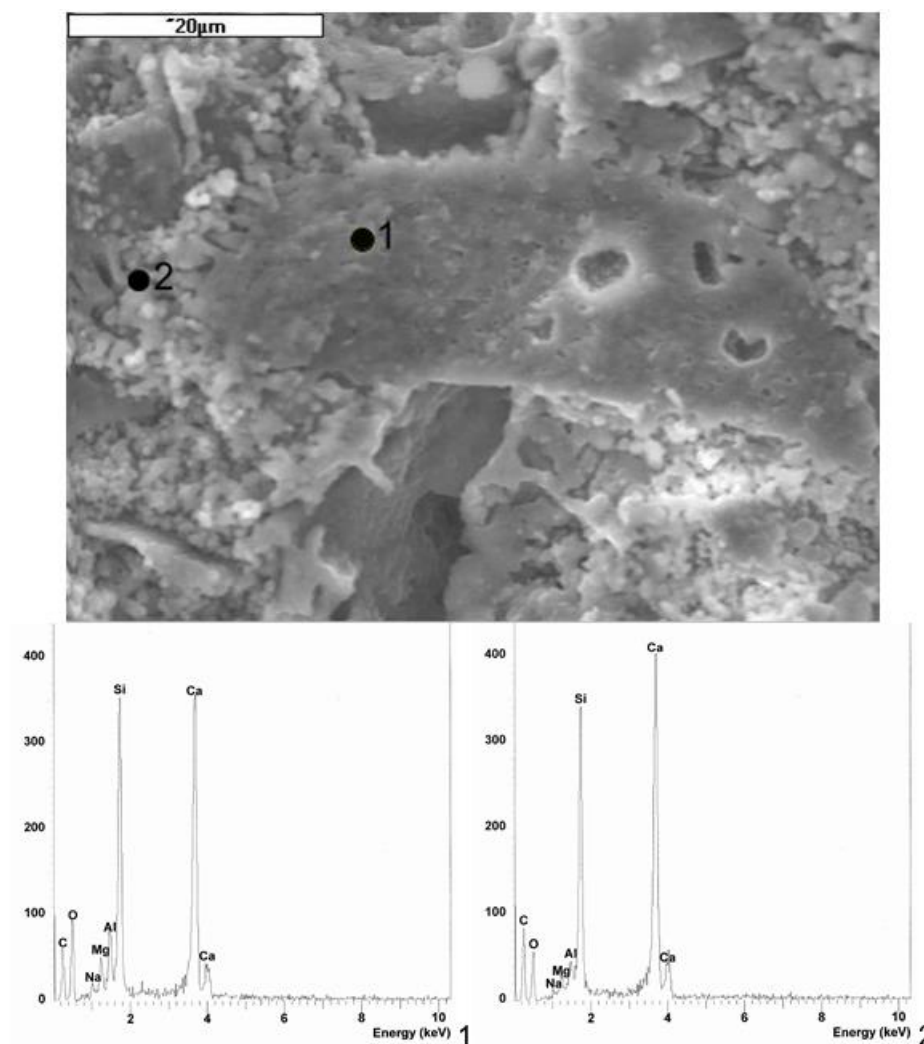
Trend zmian wytrzymałości na zginanie pozostaje ten sam (ZAW). Dwukrotny wzrost wytrzymałości próbek w 200°C, następnie sukcesywny spadek do minimalnej wartości tym razem w 800°C i kolejno ponowny wzrost. Wytrzymałość próbki z najwyższej temperatury jest trochę mniejsza od wytrzymałości próbki początkowej dojrzewającej w warunkach normalnych. Zmiany te tradycyjnie już połączone są ze zmianami wymiarów liniowych kształtek. W niższych temperaturach obserwuje się pęcznienie, potem od 800°C duży skurcz, zmniejszający swą wartość dopiero przy 1200°C. Żużel katowicki (ZKW) aktywowany węglanem sodu wykazał niski poziom wytrzymałości. Wzrost pierwotnej wytrzymałości zaobserwowano jedynie po przetrzymaniu w 200°C. Wyższym temperaturom obróbki towarzyszy już tylko regularny spadek wytrzymałości na zginanie. Z początkowego poziomu 3,5 MPa w 20°C próbka uzyskuje 1 MPa w 1200°C. Należy w tym miejscu nadmienić, że kształtki wykonane z żużla katowickiego i węgla sodu, pod względem wizualnym, prezentowały się najgorzej. Od temperatury 600°C towarzyszyły im liczne defekty powierzchniowe, z największą ich intensywnością w próbce wygrzewanej w 1000°C. Charakteryzowały je także najmniejsze liniowe zmiany wymiarów. Wytrzymałość na zginanie zaczynu cementowego (CEM) utrzymuje się na rozsądnym poziomie jedynie do temperatury 200°C. Od 400°C odnotowano gwałtowny spadek wytrzymałości, która zmniejsza się jeszcze bardziej w 600°C aby dalej utrzymywać się na stałym, ale bardzo niskim poziomie rzędu 1 MPa. Kształtki cementowe charakteryzują się również niewielkimi zmianami wymiarów, troszkę większym pęcznieniem w niższych temperaturach i skurczem w wyższych temperaturach. Podobnie jak wytrzymałość na zginanie próbek, tak i wytrzymałość na ściskanie dla zaczynu ZKW nie jest imponująca. Zapoczątkowany wzrost w 200°C maleje wraz ze zwiększającą się temperaturą wygrzewania osiągając minimum w 1200°C. Powodem może być zła „współpraca” aktywatora z żużlem bądź zbyt mała jego ilość w stosunku do żużla. W przypadku zaczynu ZAW wytrzymałość na ściskanie rośnie wraz ze wzrostem temperatury, osiągając wartość maksymalną - 48,4 MPa – w 600°C. Wraz z dalszym zwiększaniem temperatury próbki tracą wytrzymałości, uzyskując wartość minimalną w 1200°C – 23,3 MPa. Podobny trend będzie można zaobserwować w następnym zaczynie, aktywowanym także węglanem sodu. Dla próbek zaczynu CEM wyniki wytrzymałości na ściskanie prezentują się nieco lepiej niż na zginanie (tabela 4). Do temperatury 400°C zaobserwowano wzrost wytrzymałości, podczas gdy w wyższych temperaturach już tylko spadek, z tym że mniej gwałtowny niż w przypadku wytrzymałości na zginanie. Zauważono także wyraźne minimum wytrzymałości w temperaturze 1000°C – 9,6 MPa. Krańcowa wytrzymałość z 1200°C kształtuje się na poziomie 12 MPa.

Mikrostruktura zaczynu została zaprezentowana na zdjęciach mikroskopowych. Pierwsze dwa rysunki 4, 5 przedstawiają próbki wygrzewane w 200°C i 1200°C dla zaczynu ZAW. Obraz mikrostruktury potwierdza amorficzny charakter materiału. Obłe, bezkształtne struktury tworzą matrycę zaczynu. Wyraźnie widoczne są mikropęknięcia spowodowane działaniem podwyższonej temperatury. Rysy te zostają wyeliminowane w wyższych temperaturach, prawdopodobnie dzięki zainicjowanemu procesowi spiekania. Zjawisko to powoduje zmniejszenie porowatości, zagęszczenie struktury, a także skurcz materiału. Zwartą, spieczoną strukturę możemy oglądać przy temperaturze 1200°C.



Rys 4. Mikrostruktura zaczynu ZAW przetrzymywanego w temperaturze 200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

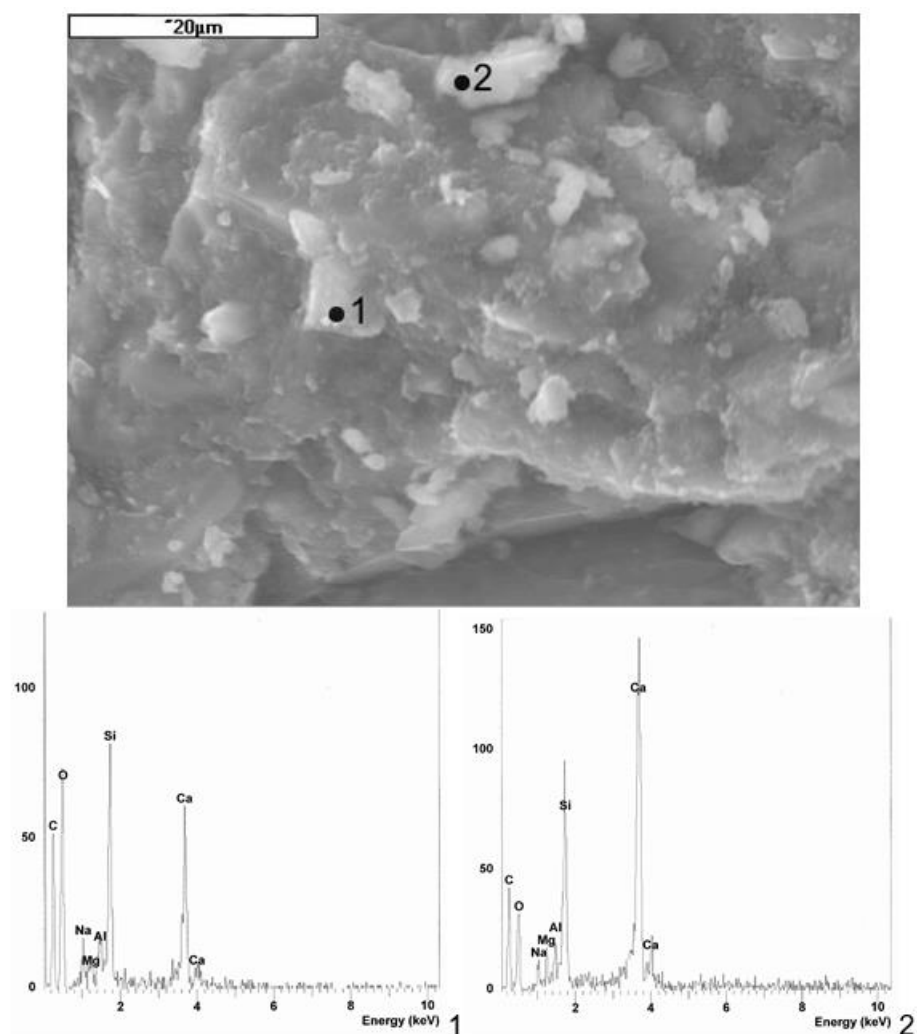
Fig. 4. Microstructure of ZAW paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 5. Mikrostruktura zaczynu ZAW przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

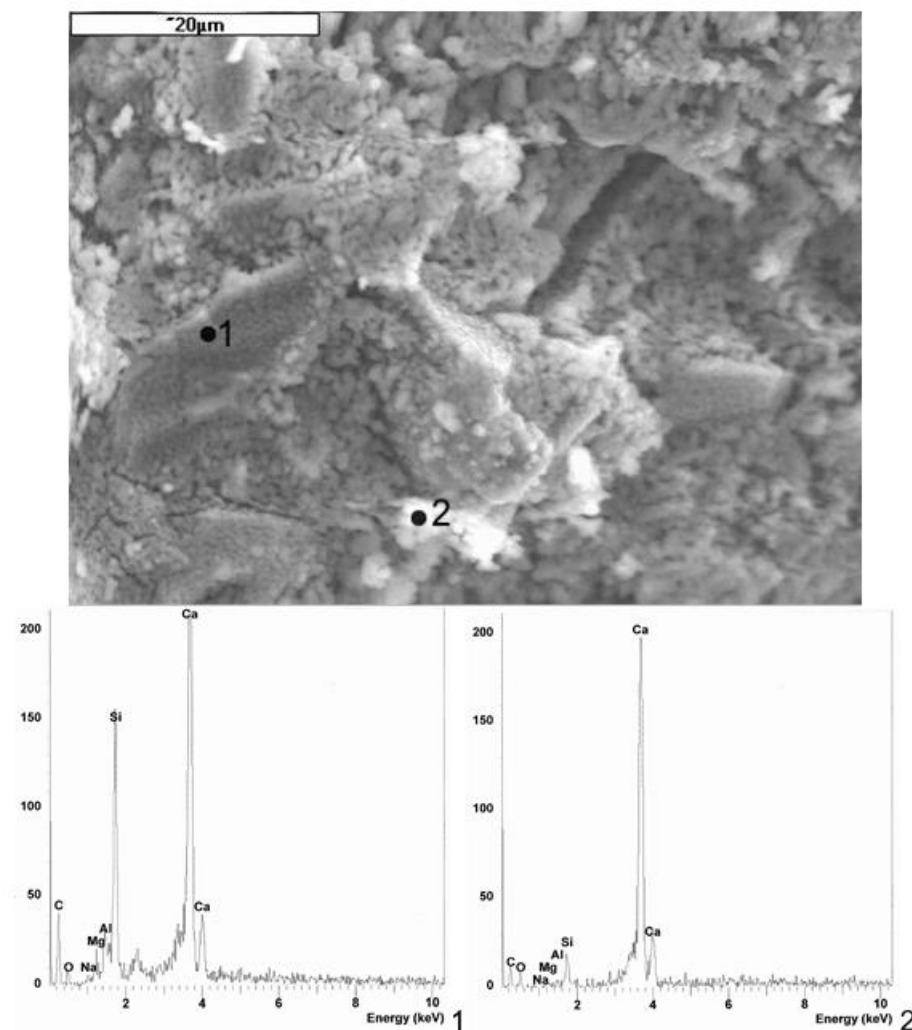
Fig. 5. Microstructure of ZAW paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

Rentgenowska analiza składu fazowego, której wyniki przedstawiono na rysunku 6, nasuwa wniosek, że za niską trwałość zaczynu ZKW, może również ponosić odpowiedzialność niższa zawartość faz krystalicznych w wysokich temperaturach. Dyfraktogramy obydwu zaczynów aktywowanych węglanem sodu są bardzo podobne. W pierwszych trzech temperaturach wygrzewania brak znaczących zmian składu fazowego, z wyjątkiem zmniejszającej się intensywności rozmytego piku w zakresie 25-35° 2θ (CSH i Kalcyt). W wyższych temperaturach (800-1200°C) pojawiają się fazy krystaliczne w postaci akermanit-gehlenit, merwinitt i rankinit, lecz w znacznie mniejszych ilościach niż w próbkach aktywowanych szkłem wodnym. Oznaki słabej trwałości wysokotemperaturowej tego zaczynu można także obserwować na fotografiach mikroskopowych szczególnie na rysunku 7 w temperaturze 1200°C, gdzie bardzo wyraźnie widać sieć mikropęknięć.



Rys 6. Mikrostruktura zaczynu ZKW przetrzymywanego w temperaturze 200°C
wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

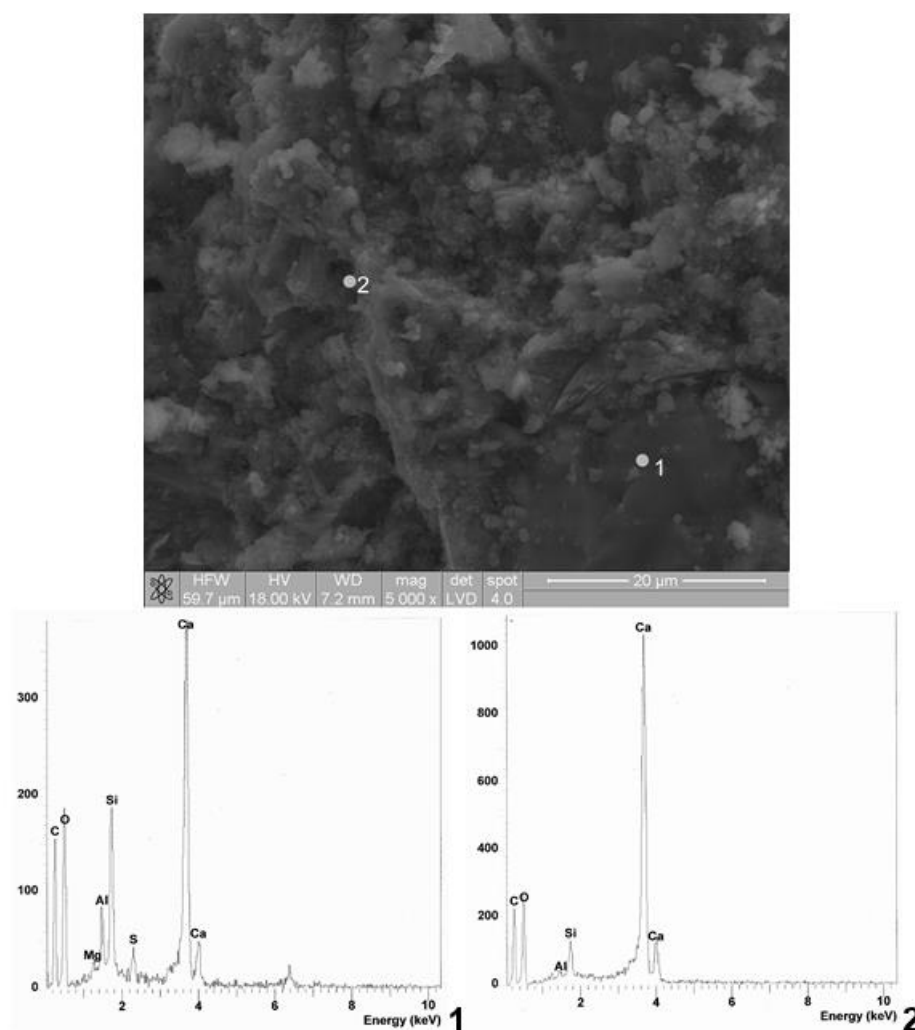
Fig. 6. Microstructure of ZKW paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 7. Mikrostruktura zaczynu ZKW przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

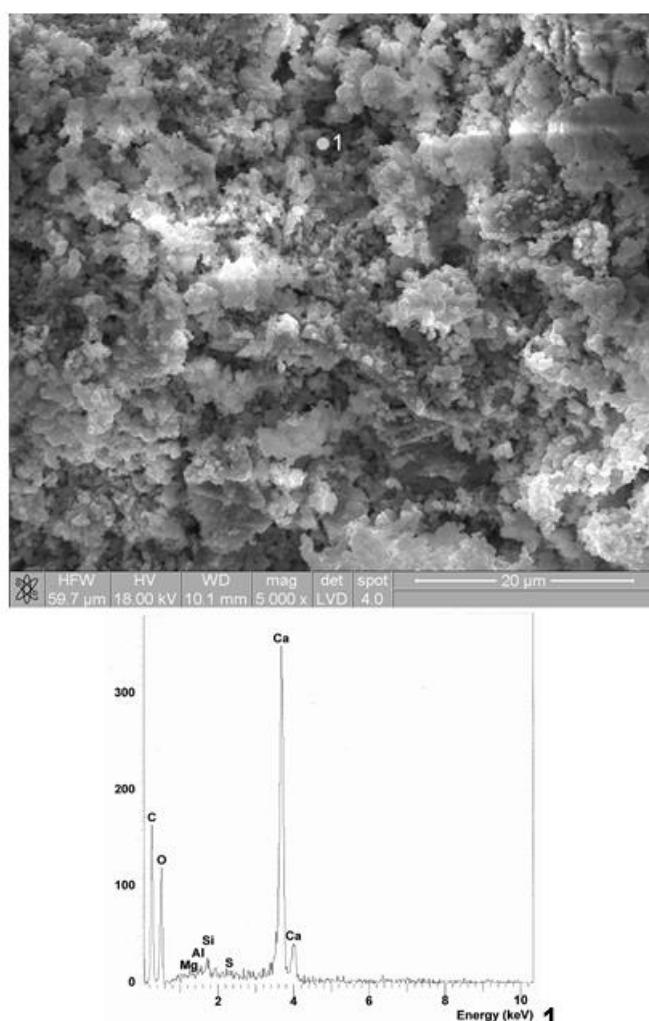
Fig. 7. Microstructure of ZKW paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

Rysunek 8, 9 przedstawia zdjęcia mikroskopowych obrazów przeciętnej mikrostruktury zaczynu cementowego - CEM. Wyraźnie widać różnicę między semikrystaliczną strukturą zaczynu w 200°C a krystaliczną w 1200°C.



Rys 8. Mikrostruktura zaczynu CEM przetrzymywanego w temperaturze 200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

Fig. 8. Microstructure of CEM paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 9. Mikrostruktura zaczynu CEM przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

Fig. 9. Microstructure of CEM paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeglądu wyników badań nad trwałością zaczynów żużlowo-alkalicznych w warunkach narażenia na wysoką temperaturę, można stwierdzić kilka istotnych wniosków dotyczących ich właściwości, mechanizmów degradacji oraz potencjalnych metod poprawy ich trwałości w takich warunkach:

1. **Wysoka odporność na wysoką temperaturę:** Badania wykazują, że zaczyny żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wysokich temperatur, często osiągając stabilność nawet w temperaturach powyżej 1000°C. W przypadku zaczynów modyfikowanych dodatkami, takimi jak popioły lotne czy tlenki metali, ich właściwości termiczne mogą być jeszcze bardziej poprawione. Wysoka temperatura

wpływa na zmiany strukturalne w materiale, jednak zaprawy te wykazują lepszą odporność na degradację w porównaniu do tradycyjnych materiałów budowlanych.

2. **Brak istotnych zmian strukturalnych w temperaturze do 1000°C:** Prace badawcze wskazują, że zaczyny oparte na żużlu wielkopieczowym utrzymują swoją spójność i wytrzymałość do około 1000°C, nie wykazując dużych zmian w strukturze chemicznej ani mechanicznej. Mechanizm ten wynika z tworzenia stabilnych faz mineralnych, które utrzymują integralność materiału w ekstremalnych warunkach.
3. **Zjawiska spiekania i pękania w wyższych temperaturach:** W badaniach nad zaczynami żużlowo-alkalicznymi zauważono, że po przekroczeniu temperatury 1000°C mogą zachodzić zjawiska spiekania, które prowadzą do zmniejszenia porowatości, co z kolei wpływa na zmniejszenie jej elastyczności i wytrzymałości. Jednak dzięki odpowiednim modyfikacjom, np. dodaniu włókien polipropylenowych czy innych materiałów stabilizujących, można zmniejszyć ryzyko pękania i poprawić odporność na wysokie temperatury.
4. **Reaktywność i formowanie nowych faz mineralnych:** Z badań wynika, że zaczyny żużlowo-alkaliczne, pod wpływem wysokich temperatur, przechodzą w reakcje chemiczne, które prowadzą do formowania nowych faz mineralnych. Te nowe fazy mineralne, takie jak fazy ceramiczne i krystaliczne, przyczyniają się do wzmocnienia struktury i zwiększenia jej odporności na wysoką temperaturę. Przykładem są badania nad reakcjami żużli pomiedziowych, które, po alkalicznej aktywacji, tworzą stabilne struktury odporne na wysoką temperaturę.
5. **Modyfikacja materiału w celu poprawy wytrzymałości:** Wiele badań pokazuje, że modyfikowanie zaczynów żużlowo-alkalicznych poprzez dodatek różnych składników (np. tlenków metali, popiołów lotnych, włókien polipropylenowych) może poprawić ich właściwości termiczne. Dodatki te zmieniają strukturę materiału, poprawiając jego odporność na zmiany objętości, pękanie oraz degradację spowodowaną wysoką temperaturą. Takie zmiany mogą prowadzić do materiałów o wyższej trwałości i lepszych właściwościach mechanicznych w ekstremalnych warunkach.
6. **Potencjalne zastosowania w przemyśle:** Ze względu na swoją odporność na wysokie temperatury, zaczyny żużlowo-alkaliczne mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle budowlanym, energetycznym i hutniczym. Zapewniają one odporność na działanie ciepła i agresywnych substancji chemicznych, co sprawia, że mogą być wykorzystywane w konstrukcjach takich jak ściany kominów, pieców hutniczych, czy innych urządzeń narażonych na działanie wysokich temperatur. Dodatkowo, ich produkcja może być bardziej ekologiczna, dzięki wykorzystaniu odpadów przemysłowych, takich jak żużel, co przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko.

5. Bibliografia

1. Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, Prace komisji Nauk Ceramicznych. Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika vol. 83, Kraków 2004
2. Bayer P., Cerny R., Pavlik Z., Rovankova P., Zuda L., Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Material after Thermal Load, International Journal of Thermophysics 29 (2006), s. 1250-1263

3. Bayer P., Rovnaník P., Rovnaníková P., Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Composite after Thermal Treatment, 2nd International Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno 2005, s. 48-54
4. Bayer P., Rovnaník P., Rovnaníková P., New Possibilities of Fire Protection of Tunnel Walls, 2nd Central European Congress on Concrete Engineering, Hradec Kralove, Czech Republic 2006, s. 496-501
5. H. T. Türker, M. Balçikanlı, İ. H. Durmuş, E. Özbay, M. Erdemir, Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level. Construction and Building Materials, 2016, vol. 104, 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.070>
6. S. Çelikten, M. Sarıdemir, İ. Ö. Deneme Mechanical and microstructural properties of alkali-activated slag and slag + fly ash mortars exposed to high temperature. Construction and Building Materials, 2019, vol. 217, 50-61. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.055>
7. S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Ruiz, H. Quiñones, High-temperature performance of mortars and concretes based on alkali-activated granulated blast-furnace slag/metakaolin blends. Materials de Construcción. 2012, vol. 62, 471-488. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.01712>
8. H. Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, L. Cao, F. Wang ^a Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. Construction and Building Materials, 2016, vol. 109, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.043>
9. F. Qu, W. Li, Z. Tao, A. Castel, K. Wang. High temperature resistance of fly ash/GGBFS-based geopolymer mortar with load-induced damage. Materials and Structures, 2020, 53:111 <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01544-2>
10. H. Ma, C. Wu, Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-slag material under sustained moderate temperature effect. Cement and Concrete Composites 2022, 134 (2022) 104744. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104744>.
11. EN 197-1: 2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
12. EN 196-3:2016-12
13. EN 196-1:2016-07
14. Praca zbiorowa „Materiały budowlane – podstawy technologii i metody badań”. Skrypt AGH Kraków 2005