

IZBOLJŠANJE STIKA MED CEMENTNO MALTO IN KONTINUIRANIMI OGLJIKOVIMI VLAKNI

BOND IMPROVEMENT IN CEMENTITIOUS MORTARS REINFORCED WITH CONTINUOUS CARBON FILAMENTS

mag. Andrej Ivanič, univ. dipl. inž. grad.

andrej.ivanic@uni-mb.si

Samo Lubej, univ. dipl. inž. grad.

samo.lubej@uni-mb.si

Univerza v Mariboru, Fakulteta za gradbeništvo, Smetanova 17, Maribor

Znanstveni članek

UDK: 691.33:691.54

Povzetek | Najpomembnejši parameter, ki vpliva na lastnosti vlaknastih cementnih kompozitov, je kvaliteta vezi v stični coni med matrico in vlakni. Članek obravnava vpliv mikrosilike in superplastifikatorja na povečanje trdnosti stika med cementno malto in snopičem kontinuiranih ogljikovih vlaken. Analiza mikrostrukture z elektronskim vrstičnim mikroskopom je pokazala, da je dodatek mikrosilike zmanjšal poroznost in količino kristalov CH in tako utrdil stično cono in ojačal vpetje vlaken. Dodatek superplastifikatorja je sicer izboljšal obdelovalnost sveže malte, kar pa ni bistveno vplivalo na izboljšanje kvalitete vpetja. Trdnost stika je bila kvantitativno ovrednotena z rezultati izvlečnih testov, ki so pokazali, da se z dodatkom kombinacije mikrosilike in superplastifikatorja doseže največje izboljšanje stika med cementno matrico in ogljikovimi vlakni.

Summary | Among various parameters that influence the properties of the composite, the bond between the cementitious matrix and the fibres is the most important one. The paper investigates the influence of admixtures – silica fume and super plasticizer – on the improvement of the bond strength between bundled carbon filaments and cementitious mortars. An overall micro structural analysis has shown that the addition of silica fume strengthened the interfacial transition zone by both the reduction of its porosity and the consumption of CH crystals. The addition of a super plasticizer increased the workability of fresh mortars, but the improvement of the bond strength was not significant. Fibre-bundle pull-out tests were carried out to confirm the effectiveness of the admixtures to improve the bond strength. Based on the resulting load-displacement curves, the combination of silica fume and super plasticizer were found to be the most effective in improving the bond strength of the composite.

1 • UVOD

Materiali na osnovi cementa Portland, kot so cementne paste, malte in betoni, so krhki in imajo visoko tlačno trdnost, nizko natezno trdnost ter slabo žilavost. Zaradi teh dejstev je treba te materiale za uporabo v inženirskih

aplikacijah armirati. Kot armatura ali utrjevalna faza se lahko uporabijo tudi različni tipi vlaken, ki glede na svojo sestavo izkazujejo različne mehansko-fizikalne lastnosti ((Bentur, 1990), (Balaguru, 1992)). Največji prenos

napetosti iz matrice na vlakna je dosežen z uporabo kontinuiranih vlaken, zato le-ta omogočajo najučinkovitejše armiranje krhkih cementnih kompozitov ((Peled, 2000), (Wen, 1999)). Kot vlaknasta armatura se pojavljajo tudi različne tkanine, katerih osnovna enota je snopič ali pletenica, ki je sestavljena iz mnogih kontinuiranih mikrovlaken s premerom nekaj mikrometrov.

Med mnogimi parametri, ki vplivajo na lastnosti vlaknastih cementnih kompozitov, je najpomembnejša kvaliteta stika med cementno matrico in vlakni. Trdnost stika je zelo odvisna od lastnosti t. i. stične cone (angl. interfacial transition zone), katere mikrostruktura se precej razlikuje od mikrostrukture same matrice (Bentur, 1990). Stična cona je bolj ali manj porozna in je bogata s krhkimi kristali CH, ki imajo preferenčno orientacijo in so običajno v direktnem kontaktu z vlakni. To bistveno vpliva na trdnost stika med cementno matrico in vlakni, zato lahko pričakujemo, da bo zmanjšanje poroznosti in količine kristalov CH utrdilo stično cono in prispevalo k povečanju trdnosti stika med cementno matrico in vlakni (Chan, 1997). Z uporabo mikrosilike (SF) in superplastifikatorja kot dodatkov k cementu Portland se zmanjša

poroznost stične cone, spremeni pa se tudi njena mikrostruktura ((Katz, 1995), (Ohama, 1995)). Delci mikrosilike (SF) polnijo prostore med cementnimi zrni in s tem zmanjšujejo poroznost, hkrati pa se pri naknadni pucolanski reakciji porabljajo kristali CH ((Bentz, 1994), (Aquino, 2001)). Uporaba superplastifikatorja omogoča zmanjšanje skupnega volumna por in povečanje kompaktnosti produktov CSH (Khatib, 1999).

Zmanjšanje poroznosti ali zgostitev stične cone z uporabo mikrosilike (SF) se je izkazalo kot učinkovita metoda za povečanje trdnosti stika med cementno matrico in ogljikovimi vlakni (Li, 1997), medtem ko ta metoda ni bila učinkovita v primeru cementne matrice, ojačane z jeklenimi in polietilenskimi vlakni (Chan, 1997). Pri kompozitih, ki so ojačani z vlakni, je po porušitvi stika med vlaknom in

matrico prisotno še trenje, ki ovira izvelek vlakna iz matrice. Trenje je tem večje, čim večja je kompaktnost stičnega območja.

Namen tega prispevka je bil raziskati vpliv mikrosilike (SF) in superplastifikatorja na trdnost stika med snopičem ogljikovih vlaken in cementno malto. Mikrostrukturo stične cone, ki je v primeru snopiča vlaken drugačna in mnogo zapletenejša kot v primeru posamičnega vlakna, smo raziskovali s pomočjo elektronske mikroskopije (SEM in EDS). Ugotovitve mikroskopskih analiz in rezultati izvlečnih testov (angl. pull-out) so bili uporabljeni za dokazovanje učinkovitosti mikrosilike (SF) in superplastifikatorja pri spremembi mikrostrukture stične cone, kar je posledično prispevalo k povečanju trdnosti stika med cementno matrico in ogljikovimi vlakni.

2 • EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Uporabljeni materiali

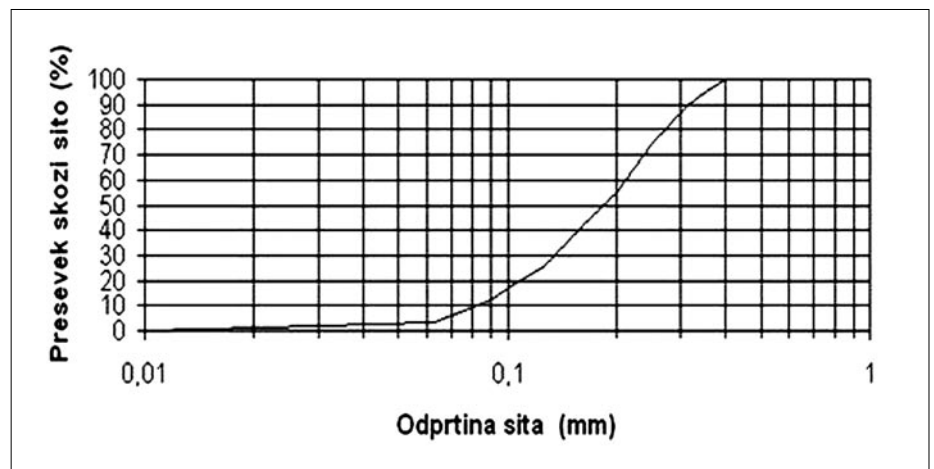
Za izdelavo preizkusnih vzorcev so bili uporabljeni sledeči materiali:

- cement Portland – CEM II/B-M (P-S-L), 42,5 N (Lafarge Trbovlje),
- kremenčev pesek (0,063–0,355 mm) z 99 % SiO₂ (KEMA Puconci),
- mikrosilika Mapeplast SF (MAPEI),
- superplastifikator na bazi modificiranih akrilnih polimerov Dynamon SX (MAPEI),
- snopič ogljikovih vlaken Toho Tenax® HTS 5631 s sledečimi karakteristikami: 12000 vlaken/snopič, premer vlakna – 7 μm, modul elastičnosti – 240 GPa, natezna trdnost – 4300 MPa, gostota – 1,77 g/cm³, raztezek pri pretrgu – 1,8 %, površinska obdelava vlaken s poliuretanom.

Zrnavostno sestavo uporabljenega peska prikazuje slika 1, medtem ko preglednica 1 podaja oznake in sestavo malt za preizkušance.

2.2 Priprava preizkušancev

Preizkušanci za izvlečni preizkus so bili izdelani tako, da so bili snopiči iz ogljikovih vlaken vgrajeni v malto posamezne sestave, kar dejansko predstavlja del z vlakni ojačanega cementnega kompozita. Malte so bile pripravljene z masnim razmerjem vezivo/agregat 1 : 1 in z vodocementnim razmerjem 0,5 za malte brez superplastifikatorja, ter z vodocementnim razmerjem 0,4 za malte z dodatkom superplastifikatorja.

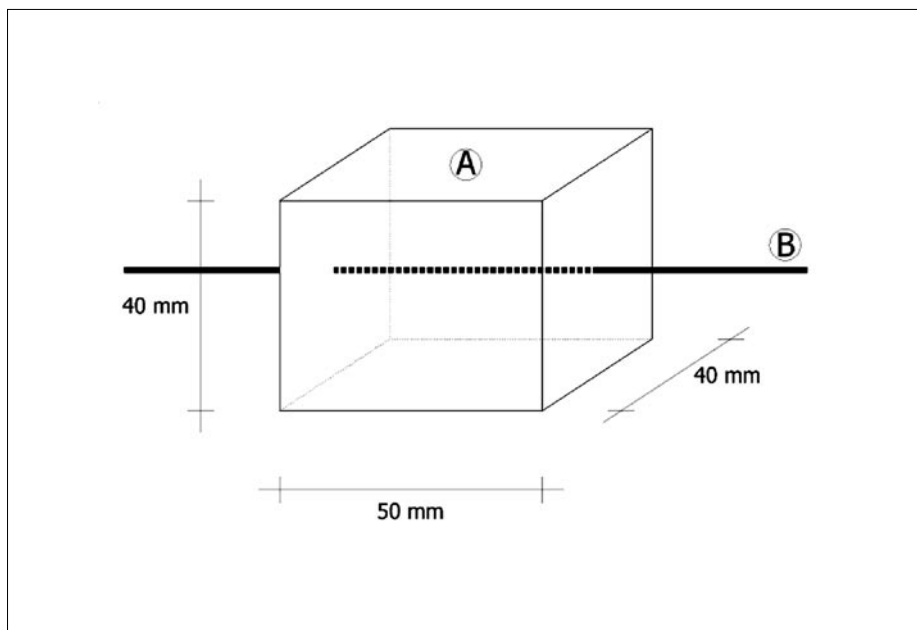


Slika 1 • Zrnavostna sestava kremenčevega peska

Sestava	Delež (%)			Voda/cement (m/m)	Razlez D (mm)
	CEM	SF	Superplastifikator		
S1	100	–	–	0,5	186
S2	90	10	–	0,5	145
S3	100	–	1	0,4	283
S4	90	10	1	0,4	240

Preglednica 1 • Sestava malt za preizkusne vzorce

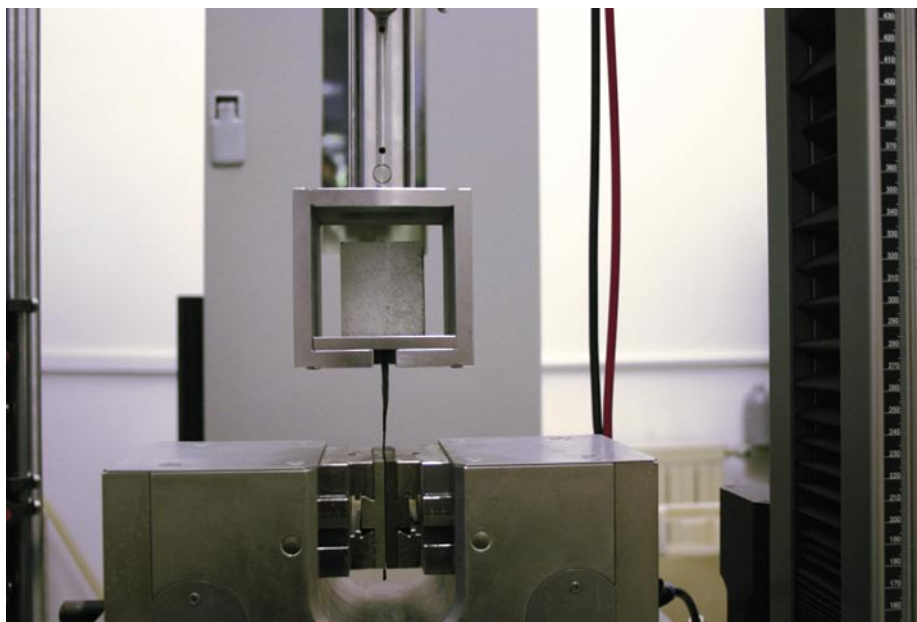
Pri posameznem vodocementnem razmerju sta bili uporabljeni po dve sestavi malte, ena brez in druga z dodatkom mikrosilike. Uporabljeni dodatki so bili dodani v masnih razmerjih, kot je prikazano v preglednici 1. Kot referenčna malta je bila uporabljena sestava z oznako S1 (cementna malta brez dodatkov). Vse malte so bile zamešane v laboratorijskem mešalcu po določilih standarda SIST EN 1015-2, konsistencja sveže malte pa je bila določena po določilih standarda SIST EN 1015-3. Srednje vrednosti razreza obravnavanih malt so podane v preglednici 1. Oblika preizkušanca je prikazana na sliki 2. Za vsako sestavo malte so bili izdelani trije preizkušanci. Kovinski kalup je bil najprej z malto napolnjen do polovice, s smerjo vgrajevanja pravokotno na smer izvleka. Po fiksiranju snopiča vlaken v horizontalni smeri natančno v sredino kalupa je bil kalup napolnjen z malto do vrha. Vibriranje ni bilo potrebno. Po vgraditvi so bili preizkušanci pokriti s folijo PET in negovani pri temperaturi 20°C in relativni vlagi 65 % 24 ur. Za tem so bili preizkušanci razkalupljeni in negovani v vodi s temperaturo 20°C 27 dni.



Slika 2 • Preizkušavec: A) matrica; B) snopič vlaken

2.3 Postopek preskusa

Izvlačni preskusi so bili opravljeni na preizkuševalnem stroju ZWICK/ROELL Z010 Materials Testing Machine kapacitete 10.000 N (slika 3) s hitrostjo premikanja glave preizkuševalnega stroja v smeri delovanja sile 0,01 mm/s. Preizkuševalni stroj je med preizkusom beležil pomik glave in sile. Preskus je bil končan pri končni dolžini pomika glave 30 mm. Za vsako sestavo malte so bili preizkušeni trije vzorci. Po končanem izvlečnem testu je sledila priprava vzorcev za mikroskopsko analizo. Vzorci so bili z diamantno žago na polovici dolžine odrezani do oddaljenosti ca. 5 mm od snopiča vlaken, nato pa prelomljeni. Površina preloma je bila pred preiskavo z elektronskim vrstičnim mikroskopom (SEM) neparjena z ogljikom. Tako pripravljene vzorci so bili uporabljeni za SEM- in EDS-analizo mikrostrukture stične cone z elektronskim vrstičnim mikroskopom JEOL JSM 840 A.



Slika 3 • Postavitev izvlečnega preskusa

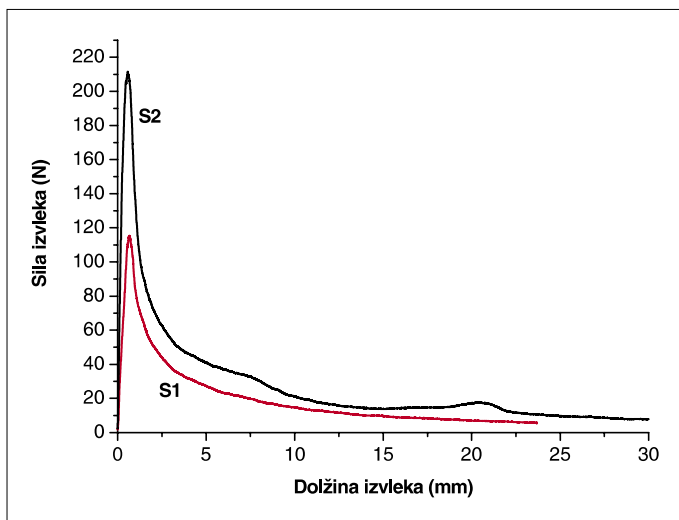
3 • REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Izvlačni preskus

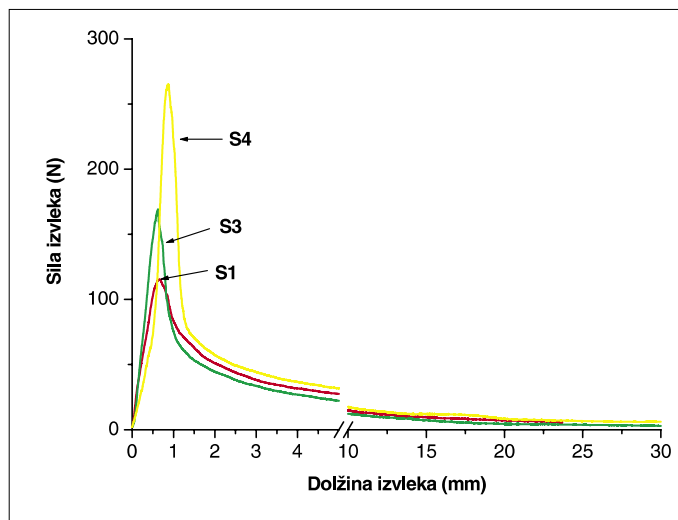
Za določitev in primerjavo trdnosti stika med cementno matrico in snopičem ogljikovih vlaken je bil v tem prispevku uporabljen izvlečni preskus (angl. pull-out test). Le-ta podaja relacijo med aplicirano silo in dolžino izvleka vlaken iz matrice. Dolžino iz-

vleka v našem primeru dejansko predstavlja dolžina pomika glave preizkuševalnega stroja. Literatura (Badanoiu, 2003) navaja, da je trdnost stika in s tem velikost izvlečne sile med snopičem vlaken in cementno matrico odvisna predvsem od strukture stične cone med vlakni in matrico ter od penetracije malte

v notranjost snopiča vlaken. Predvidevamo, da je v našem primeru možnost penetracije malte minimalna, kajti vlakna so medsebojno zlepljena zaradi površinske obdelave s poliuretanom. Med samim preskusom pa se vsekakor najprej izvlečejo zunanja vlakna, intenzivnost izvleka notranjih vlaken pa je odvisna predvsem od medsebojne adhezije med notranjimi vlakni snopiča. Na slikah 4 in 5 so prikazane izvlečne krivulje obravnavanih preizkušancev. Prikazane kri-



Slika 4 • Povprečna izvlečna krivulja sestave S2 (dodatek mikrosilike) v primerjavi z referenčno sestavo S1



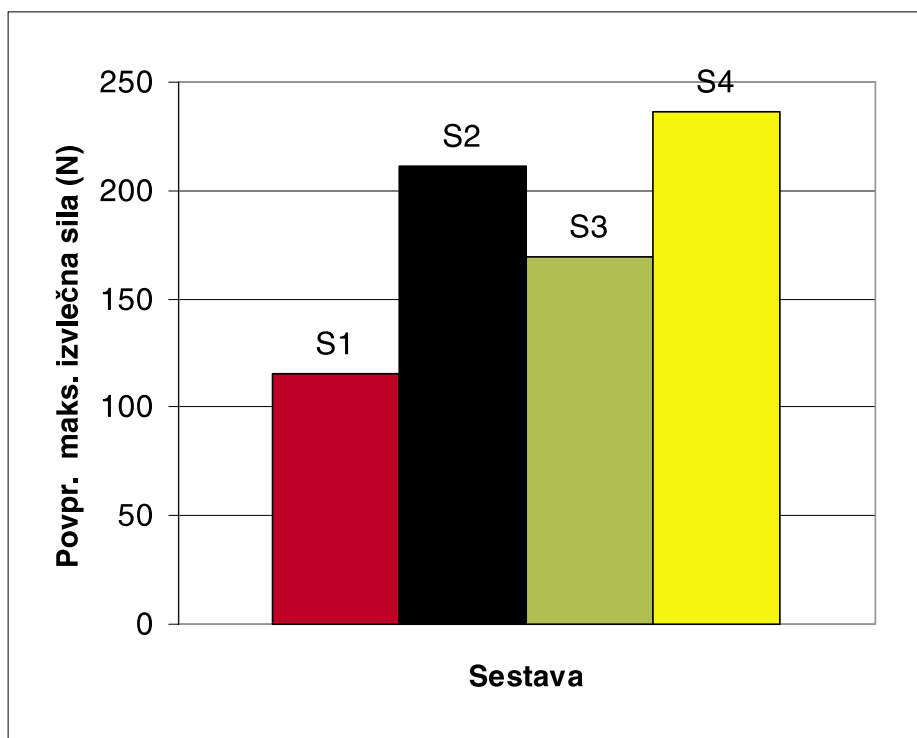
Slika 5 • Povprečni izvlečni krivulji sestav S3 (dodatek superplastifikatorja) in S4 (dodatek superplastifikatorja in mikrosilike) v primerjavi z referenčno sestavo S1

vulje so povprečje treh krivulj za posamezno sestavo malte, ki so generirane s pomočjo programa Zwick TestXpert. Oblika krivulj je odvisna predvsem od trenja na mejni površini med vlakni in matrico ter od razlike med trdnostjo vezi med zunanji in notranji vlakni snopiča.

Dodatek mikrosilike je povzročil povečanje maksimalne izvlečne sile za 83 % glede na referenčno sestavo S1 (slika 6). Ta rezultat je v skladu z ugotovitvami iz literature (Katz, 1995), kjer je pokazano, da izvlečna sila naraste za 95 %, če 10 % mase cementa nadomestimo z mikrosilikom. Poudariti pa je treba, da ta navedba velja za izvek posamičnega vlakna.

Modifikacija cementne malte z dodatkom superplastifikatorja (sestava S3) je povzročila povečanje maksimalne izvlečne sile za 47 % glede na referenčno sestavo S1 (slika 6). Čeprav se je zaradi dodatka superplastifikatorja sposobnost tečenja in s tem možnost penetracije malte v notranjost snopiča povečala, to ni bistveno prispevalo k dvigu izvlečne sile. Ta ugotovitev je v skladu s trditvijo, da je v našem primeru vpliv penetracije malte na trdnost stika minimalen, kajti vlakna so pretežno medsebojno zlepljena zaradi površinske obdelave s poliuretanom.

Največji prirast izvlečne sile (za 105 % glede na referenčno sestavo S1) je bil dosežen z dodatkom mikrosilike in superplastifikatorja (sestava S4). Delovanje obeh navedenih dodatkov je povzročilo nastanek zelo kompaktne stične cone z minimalno poroznostjo, posledica tega je povečana trdnost stika med vlakni



Slika 6 • Povprečne maksimalne izvlečne sile

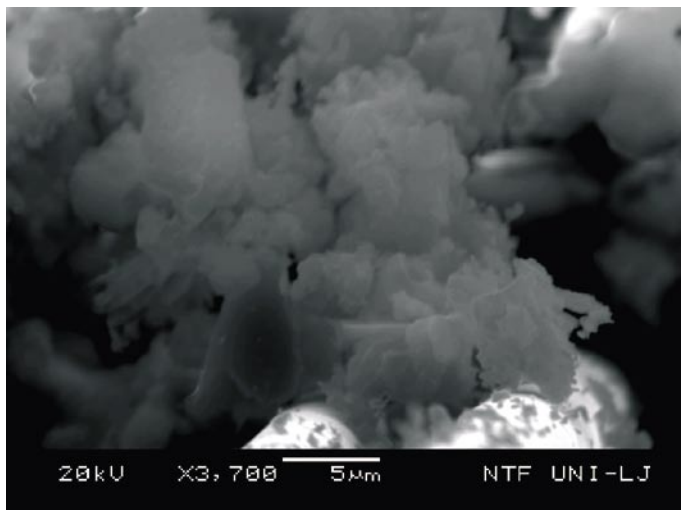
in matrico ter večje trenje, potem ko pride do porušitve stika.

3.2 Analiza mikrostrukture stičnega območja

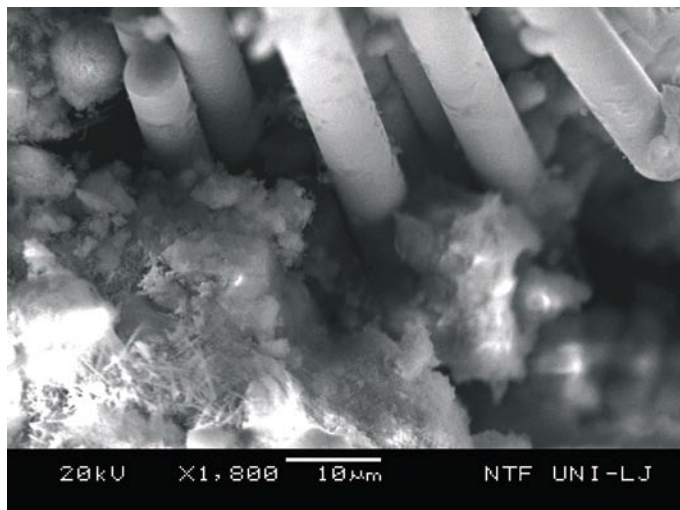
Mikrostruktura stične cone je v primeru snopiča vlaken bistveno drugačna in bolj zapletena kot v primeru posamičnih vlaken, ki so medsebojno ločena. Posamična vlakna

so v celoti obdana z matrico, medtem ko so v primeru snopiča le zunanja vlakna v delnem kontaktu z matrico (Peled, 1998).

Slika 7 prikazuje precej porozno mikrostrukturo stične cone preizkušanca referenčne sestave S1, ki vsebuje predvsem delno razbite kristale CH reda velikosti 5–15 μm . Predvidevamo, da do lomljenja krhkih kristalov CH prihaja med procesom drsenja snopiča po



Slika 7 • Mikrostruktura stične cone referenčne sestave S1



Slika 8 • Mikrostruktura stičnega območja sestave S2 (dodatek mikrosilike)

stični površini kakor tudi pri samem prelomu preizkušanca. Na zunanjih vlaknih snopiča ni vidnih praktično nobenih hidratacijskih produktov, kar je pokazatelj slabe adhezije med vlakni in stično površino.

Na sliki 8 je prikazana mikrostruktura stične cone sestave S2 z 10 % dodatkom mikrosilike. Stična cona je gostejša in kompaktnjša v primerjavi z referenčno sestavo. V literaturi (Taylor, 1997) je navedeno, da se pri cementnih maltah z dodatkom mikrosilike morfologija CSH pojavlja le kot t. i. tip III (gosta, kompaktna, kroglasta), heksagonalni kristali CH pa niso prisotni. Na sliki 8 kristali CH niso vidni, prisotni pa so le kristali CSH.

Slika 9 prikazuje mikrostrukturo stične cone vzorca sestave S3 z dodatkom superplastifikatorja. Zaradi delovanja superplastifika-

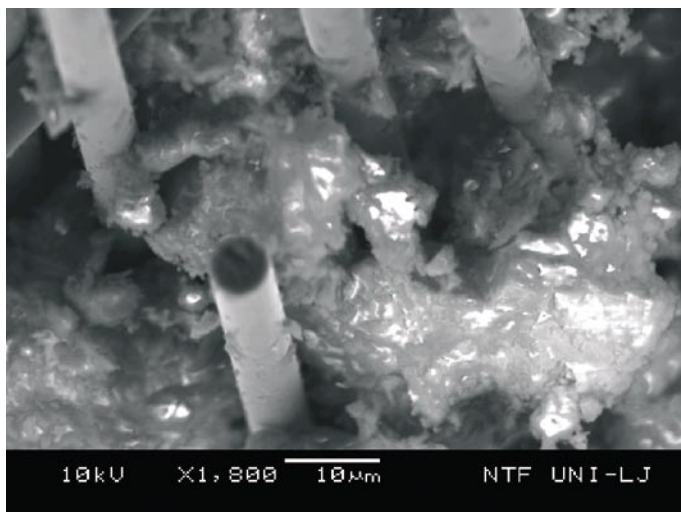
torja se zmanjša količina potrebne vode, kar posledično znižuje poroznost mikrostrukture ((Jolicoeur, 1998), (Papayianni, 2005)).

Najkompaktnjša in najgostejša mikrostruktura stične cone je bila dosežena pri sestavi S4, kjer sta kot dodatka k cementu bila uporabljena mikrosilika in superplastifikator (slika 10). Zunanja vlakna snopiča so tudi po procesu izvlačenja pokrita s precejšnjo količino zelo finih hidratacijskih produktov. Na podlagi teh ugotovitev lahko sklepamo, da je adhezivna vez med ogljikovimi vlakni in malto, ki je modificirana z mikrosiliko, zelo močna.

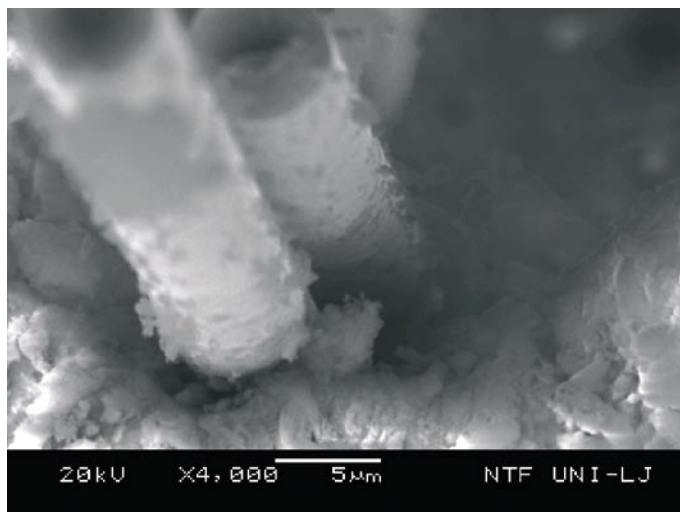
Z namenom kvantitativne ocene sprememb mikrostrukture stične cone je bila na preizkusnih vzorcih opravljena tudi EDS-analiza v isti coni za vse vzorce, na katerih je bila opravljena tudi SEM-analiza. Na podlagi rezultatov

EDS-analize so bila izračunana razmerja Ca/Si, ki so prikazana na sliki 11, medtem ko slika 12 prikazuje tipični spekter EDS. Razmerja Ca/Si podajamo kot razmerja z EDS-analizo ugotovljenih atomskih mas kalcija in silicija, kar nam pove, do kakšnih sprememb med razmerjem CH/CSH prihaja v stični coni. Mikrosilika običajno vsebuje več kot 90 % SiO₂, zaradi tega je pri sestavah z dodano mikrosiliko možno pričakovati precejšnje zmanjšanje razmerja Ca/Si.

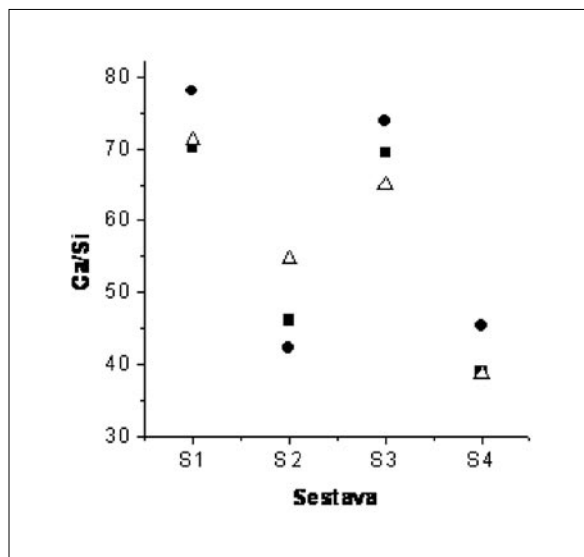
Razmerje Ca/Si za referenčno sestavo S1 je bistveno večje, kot so primerljiva razmerja Ca/Si iz literature, ki so pridobljena z EDS-analizo vzorcev s posamičnim vlaknom (Geng, 1996). Površina snopiča vlaken je bistveno večja, kot je površina posamičnega vlakna, in zato nudi bistveno več nukleacijskih mest za



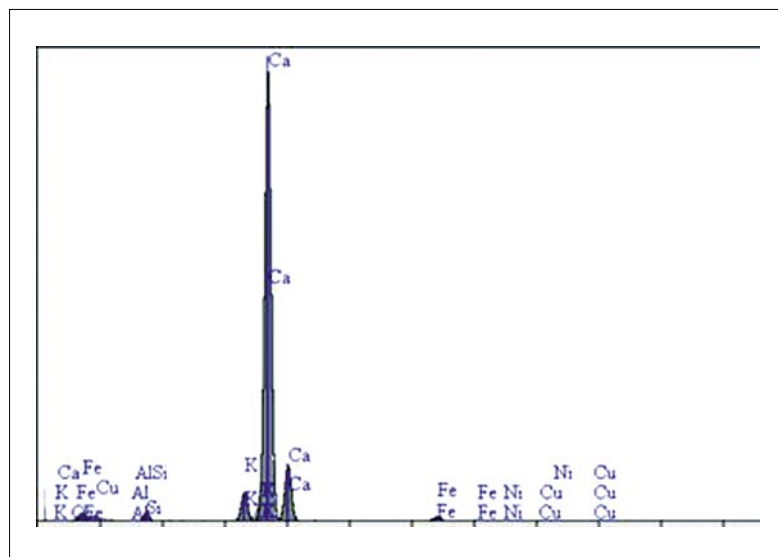
Slika 9 • Mikrostruktura stične cone sestave S3 (dodatek superplastifikatorja)



Slika 10 • Mikrostruktura stične cone sestave S4 (dodatek mikrosilike in superplastifikatorja)



Slika 11 • Razmerje Ca/Si v stični coni



Slika 12 • Tipični EDS-spekter

tvorbo kristalov CH, kar po naših predvidevanjih povzroča povečanje razmerja Ca/Si. Dodatek mikrosilike (sestava S2) je povzročil zmanjšanje razmerja Ca/Si, kar je skladno z ugotovitvami v literaturi (Taylor, 1997). Do-

dani superplastifikator (sestava S3) tega razmerja ni bistveno spremenil. Dodatni dokaz je, da uporabljeni superplastifikator ne spremeni kemične sestave hidratacijskih produktov, saj se zaradi nižjega vodoce-

mentnega razmerja zmanjša le poroznost matrice, medtem ko kristali CH ostanejo. Pri sestavi S4, kjer je superplastifikatorju bila dodana še mikrosilika, je spet opazno zmanjšanje razmerja Ca/Si.

4 • SKLEP

V tem prispevku so bili raziskani vplivi različnih modifikacij stične cone na povečanje trdnosti stika med cementno matrico in snopičem kontinuiranih ogljikovih vlaken. Rezultati potrjujejo, da je bilo povečanje trdnosti stika doseženo z zgostitvijo stične cone, za kar sta bila uporabljena dodatka mikrosilike in superplastifikatorja.

Učinek mikrosilike na povečanje trdnosti stika se kaže v zgostitvi mikrostrukture v stični coni in s povečanjem kontaktne površine med vlakni in matrico, kar vodi v izboljšanje adhezije. Delci mikrosilike pa stično cono utrjujejo tudi s porabo krhkih kristalov CH med pucolansko reakcijo, kar dokazuje tudi zmanjšanje razmerja Ca/Si

pri preizkušancih, kjer je bila uporabljena mikrosilika.

Dodatek superplastifikatorja je zaradi nižjega vodocementnega razmerja zmanjšal poroznost stične cone, kar se odraža na povečanju izvlečne sile.

Kombinacija superplastifikatorja in mikrosilike se je pokazala kot najučinkovitejša tehnika za povečanje trdnosti stika med cementno malto in snopičem kontinuiranih ogljikovih vlaken.

5 • LITERATURA

- Aquino, W., Lange, D. A., Olek, J., The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products, *Cement Concr Compos*, 23, 485–493, 2001.
- Badanoiu, A., Holmgren, J., Cementitious composites reinforced with continuous carbon fibres for strengthening of concrete structures, *Cement Concr Compos*, 25, 387–394, 2003.
- Balaguru, P. N., Shah, S. P., *Fiber reinforced cementitious composites*, New York, McGraw-Hill, 1992.
- Bentur, A., Mindess, S., *Fibre reinforced cementitious composites*, Amsterdam, Elsevier, 1990.
- Bentz, D. P., Stutzman, P. E., Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume, *Cement Concr Res*, 24, 1044–1050, 1994.
- Chan, Y., Li, V. C., Effects of transition zone densification on fiber/cement paste bond strength improvement, *Adv Cement Based Mater*, 5, 8–17, 1997.

- Geng, Y., Leung, C. K. Y., A microstructural study of fibre/mortar interfaces during fibre debonding and pull-out, *J Mater Sci*, 31, 1285–1294, 1996.
- Jolicoeur, C., Simard, M. A., Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement Concr Compos*, 20, 87–101, 1998.
- Katz, A., Li, V. C., Kazmer, A., Bond properties of carbon fibres in cementitious matrix, *J Mater Civil Eng*, 7, 125–128, 1995.
- Khatib, J. M., Mangat, P. S., Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste, *Cement Concr Compos*, 21, 431–437, 1999.
- Li, V. C., Stang, H., Interface property characterization and strengthening mechanisms in fiber reinforced cement based composites, *Adv Cement Based Mater*, 6, 1–20, 1997.
- Ohama, I., Amano, M., Endo, M., Properties of carbon fibre reinforced cement with silica fume, *Concr Int*, 7(3), 58–62, 1995.
- Papayianni, I., Tsohos, G., Oikonomou, N., Mavria, P., Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures, *Cement Concr Compos*, 27, 217–222, 2005.
- Peled, A., Bentur, A., Yankelevsky, D. Z., The nature of bonding between monofilament polyethylene yarns and cement matrices, *Cement Concr Compos*, 20, 319–327, 1998.
- Peled, A., Bentur, A., Geometrical characteristics and efficiency of textile fabrics for reinforcing cement composites, *Cement Concr Res*, 30, 781–790, 2000.
- Taylor, H. F. W., *Cement chemistry*, London, Thomas Telford Publishing, 1997.
- Wen, S., Chung, D. D. L., Piezoresistivity in continuous carbon fiber cement-matrix composite, *Cement Concr Res*, 29, 445–449, 1999