

Znaczenie rodzaju cementu w budowie strefy przejściowej w BWW

Importance of cement type in the microstructure of interfacial transition zone in HPC

1. Wstęp

Stosowanie superplastyfikatorów spowodowało znaczny rozwój technologii betonu i stworzyło możliwość wytwarzania betonów specjalnych, nie tylko o dużej wytrzymałości lecz także o innych korzystnych właściwościach, przede wszystkim o bardzo dobrej trwałości. Nie zawsze bowiem wysoka wytrzymałość betonu jest równoznaczna z dobrą jego trwałością. Na przykład kompozyt ten wytworzony z cementu o dużej zawartości C_3A nie będzie trwały w środowisku o dużej zawartości siarczanów, przede wszystkim siarczanu magnezowego. W nomenklaturze angielskiej betony o dużej trwałości zaliczane są do grupy nazywanej „High Performance Concrete”, a w Polsce określa się je mianem betonów o wysokiej wartości – BWW, co nie oddaje w pełni angielskiego znaczenia HPC. Wspomina zresztą o tym w swojej monografii Grodzicka (1).

Znaczenie BWW w technice budowlanej jest duże i można przewidywać, że będzie ono wzrastało w najbliższych latach (2), szczególnie w związku z coraz powszechniejszym wprowadzaniem zasad zrównoważonego rozwoju (3). Rozwój technologii betonu będzie przede wszystkim podporządkowany konieczności zmniejszenia emisji CO_2 , a to między innymi spowoduje zwracanie szczególnej uwagi na dużą trwałość tego kompozytu (4).

Utrwały się pewne zasady, które są przestrzegane przy projektowaniu BWW i na pierwszym miejscu trzeba wymienić stosowanie składników o bardzo dobrych właściwościach. Należy tutaj przede wszystkim cement, który powinien być co najmniej klasy 42,5R i to należący do serii cementów CEM I, a więc bez dodatków mineralnych. Pogląd taki wyraża także w pewnym stopniu Aitcin (5) w swojej znakomitej monografii, jednak wspomina, że w pewnych przypadkach lepszym może okazać się cement CEM II/B-V. Natomiast są wyrażane opinie o niekorzystnym wpływie na trwałość dużej zawartości glinianu trójwapniowego. Reprezentowany jest także pogląd, że najważniejsze znaczenie ma wodożądność cementu, która pozwala na uzyskanie dobrej urabialności mieszanki betonowej o niskim w/c i przy małym dodatku superplastyfikatora.

1. Introduction

Application of superplasticizers has resulted in significant development of concrete technology and created the possibility of manufacturing special concretes, not only of high strength, but also presenting other favorable properties, first of all very good durability. Not always high strength of the concrete is the same as its good durability. For example concrete manufactured of cement rich in C_3A will be not durable in the environment with high content of sulfates, mainly magnesium sulfate. According to English classification high stability concretes are included in the group referred to as High Performance Concrete, and in Poland called the High Value Concrete – BWW, which does not reflect fully the meaning of the English term HPC. That was mentioned in the monographic study by Grodzicka (1).

The importance of HPC in construction technology is high and it can be expected to increase during the coming years (2) particularly as a consequence of increasingly common introduction of the sustainable development principles (3). Concrete technology development will be subjected first of all to the necessity of decreasing the CO_2 emissions, which will result, among others, in paying special attention to high durability of that composite (4).

Certain principles that are observed in HPC designing have been established. At the top of the list use of components having very good characteristics should be positioned. First we should mention here the use of cement of at least 42,5R class belonging to CEM I series, i.e. without mineral additions. This view is also shared to a certain degree by Aitcin (5) in his excellent monographic work, although he mentions that in certain cases CEM II/B-V could prove better. Opinions are also expressed concerning unfavorable influence of high contents of C_3A in cement on durability. The opinion is also presented that the most important characteristic is the water demand of cement, which allows to obtain good workability of concrete mix with low w/c and with small addition of superplasticizer.

Odnosząc do jakości kruszyw to podstawowe znaczenie przypisuje się ich wytrzymałości i odporności na mróz (5, 6). Szczególnie znaczenie wytrzymałości, które może być decydujące podkreśla Neville (6). W przypadku dużej wytrzymałości matrycy cementowej pęknięcia betonu mogą bowiem przebiegać nie tylko w zajmowanej przez nią obszarach betonu, lecz także przez ziarna kruszywa. Wytrzymałość kruszywa ma więc znaczny wpływ na właściwości fizyczne BWW. Neville (6) stwierdza ponadto, że duże ziarna kruszywa są niepożądane, ponieważ stanowią obszary o innych właściwościach niż matryca cementowa, szczególnie w zakresie współczynnika sprężystości, skurczu i pęcznienia. Z tych względów zaleca on aby maksymalny wymiar kruszywa nie przekraczał 10 lub 12 mm. Z kolei Aitcin (5) wyraża w związku z tym pogląd, że powinny to być kruszywa ze skał magmowych, a spośród kruszyw naturalnych żwiry polodowcowe. Zdaniem Aitcina (5) najkorzystniejsze są ziarna kruszywa o kształcie kulistym, a niekorzystne są ziarna płaskie i wydłużone. Kruszywa o takich kształtach mają często mniejszą wytrzymałość, a równocześnie pogarszają urabialność mieszanki. Mniejsze ziarna kruszywa zawierają także z reguły mniej makrodefektów, które stanowią z reguły kierunki propagacji pęknięć w procesie rozdrabniania większych brył tego materiału. Aitcin (5) jako dobre kruszywa do produkcji BWW wymienia na pierwszym miejscu granit, a następnie sjenit oraz dioryt i gabbro. Jednak badając właściwości betonu Aitcin i Mehta (7) stwierdzili, ku ich zaskoczeniu, że lepszą wytrzymałość uzyskuje beton z kruszywem diorytowym i wapiennym niż granitowym, prawdopodobnie w skutek silniejszej strefy przejściowej.

Grodzicka (1) bardzo precyzyjnie określa właściwości kruszyw przydatnych do produkcji BWW, podając że ich wytrzymałość na ściskanie powinna być większa od 150 MPa, a nasiąkliwość mniejsza od 0,5%. Zwraca także uwagę na zawartość pyłów, która nie powinna być mała, na przykład w przypadku kruszywa granitowego nie większa od 0,6%.

Ukazały się także liczne prace poświęcone znaczeniu strefy przejściowej kruszywo – zaczyn i jej roli w trwałości betonu (8 – 14). Ustalona w tych badaniach budowa strefy przejściowej składa się ze stosunkowo dużych kryształów wodorotlenku wapniowego, otaczających ziarna kruszywa. Kryształy te są zorientowane w ten sposób, że ich osie (001) leżą prostopadle do powierzchni kruszywa. Następną warstewkę tworzy C-S-H. Razem tworzą one warstewkę podwójną o grubości około 1 μm . Po tej warstwie podwójnej następuje strefa porowata, którą wypełniają: pierwotny grubokryształiczny i wtórny drobnokryształiczny portlandyt, krótkie włókna C-S-H oraz częściowo zhydratyzowane ziarna cementu, z wyrastającymi z ich powierzchni igiełkami ettringitu.

Duża porowatość strefy przejściowej wpływa niekorzystnie na wytrzymałość betonu, stanowiąc najslabszy obszar, przez który głównie bieżą pęknięcia. Dwa ważne wnioski jakie można wyciągnąć z prac dotyczących strefy przejściowej związane są z rolą pyłu krzemionkowego (9) i wpływu małego w/c. Dodatek pyłu powoduje radykalną zmianę budowy strefy przejściowej, zanik porowatości i jej wypełnienie fazą C-S-H. Natomiast znaczne zmniejszenie w/c wywołuje ograniczenie roli warstwy przejściowej, przede wszystkim

As aggregate quality is concerned, the fundamental importance is assigned to its strength and frost resistance (5, 6). The importance of strength that might be decisive is highlighted particularly by Neville (6). In case of high strength of the cement paste, cracking of concrete may run not only through the areas of concrete occupied by cement matrix, but also through the grains of aggregate. As a consequence, strength of the aggregate is of major importance for physical properties of HPC. Neville (6) also concludes that large aggregate grains are undesirable because they form areas of quite different characteristics than the cement matrix, particularly as concerns the coefficients of elasticity, shrinkage and creep. For these reasons it is recommended that the maximum aggregate size should not exceed 10 or 12 mm. On the other hand Aitcin (5) expresses the opinion that the aggregates should be those produced of igneous rock and among the natural aggregates the post-glacial gravels. According to Aitcin (5) the most favorable are spherical aggregate grains while flat and elongated ones are unfavorable. Aggregates of such shapes often represent lower strength and at the same time lower workability of the mix. As a rule, smaller aggregate grains have fewer macro-defects, which as a rule are the directions of cracks propagation in the process of concrete destruction. Aitcin (5) ranks granite first followed by syenite, diorite and gabbro as good aggregates for production of HPCs. However, studying the properties of concretes Aitcin and Mehta (7) concluded to their surprise that concrete with diorite and limestone aggregate showed better strength than that with granite aggregate, probably as a result of the stronger interfacial transition zone.

Grodzicka (1) specifies the characteristics of aggregates suitable for HPC production very precisely stating that their compressive strength should exceed 150 MPa, while water absorbability should be lower than 0,5%. She also draws attention to the contents of dusts that should be low, for example, in case of granite aggregate not higher than 0,6%.

Numerous studies devoted to the importance of the interfacial transition zone ITZ between aggregate and cement matrix and its role in the durability of concrete have been published (8–14). The composition of ITZ determined in these studies consists of relatively large crystals of calcium hydroxide surrounding grains of aggregate. These crystals are oriented in such a way that their axes (001) are perpendicular to the aggregate surface. The next layer is formed of C-S-H. Together they form a double layer around 1 μm thick. That double layer is followed by the porous zone that is filled with primary coarse grain and secondary fine grain of portlandite, short C-S-H fibers and partly hydrated cement grains with needles of ettringite growing from their surface.

High porosity of the ITZ influences concrete resistance unfavorably and that zone represents the weakest area through which the cracks mainly are propagated. Two important conclusions that can be taken on the basis of the studies concerning the transition zone are related to the role of microsilica and the influence of small w/c. The addition of microsilica causes a radical change in the microstructure of ITZ, radical decrease of porosity and filling of

w wyniku ogólnego zmniejszenia porowatości betonu, a więc także w tej warstwie. W przypadku stosowania kruszywa wapiennego na jego powierzchni powstaje faza węglanoglinianu, co mogłoby mieć dodatnie znaczenie. Jednak jak stwierdzili Conjeaud et al. (15) nie przyczynia się to do zwiększenia wytrzymałości betonu. Natomiast trzeba podkreślić, że pewnym niedostatkim tych badań jest przywiązywanie mniejszej uwagi do roli rodzaju stosowanego cementu w kształtowaniu właściwości strefy przejściowej. Autorom nie udało się dotrzeć do prac poruszających to zagadnienie.

Ze względu na duże znaczenie strefy przejściowej w określaniu właściwości BWW oraz potencjalną możliwość oddziaływania na jej budowę w wyniku zastosowania cementów z dodatkami mineralnymi przeprowadzono badania wpływu cementu CEM II/B-V. Cement ten ma bowiem dodatek krzemionkowego popiołu lotnego, który zawiera sporo małych kulistych ziarenek, zbliżonych kształtem i wymiarami do pyłu krzemionkowego. Dla porównania zbadano także strefę przejściową w betonie uzyskanym z cementu CEM I. Wybór cementu z dodatkiem popiołu krzemionkowego wiązał się więc z przekonaniem, że dodatek ten może mieć podobny wpływ na budowę strefy przejściowej jak pył krzemionkowy.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Cementy przemysłowe, które służyły do sporządzania betonów zostały wyprodukowane z dwóch różnych klinkierów, których skład fazowy pokazano w tablicy 1. Pierwszy cement CEM I 42,5 N HSR NA został otrzymany z klinkieru o małej zawartości C_3A oraz o niewielkiej zawartości alkaliów. Na_2O_{eq} wynosił 0,5%.

Z klinkierów tych wyprodukowano dwa cementy, których właściwości fizyczne podano w tablicy 2. Jak wynika z danych zawartych w tej tablicy są to cementy o bardzo dobrych i zbliżonych właściwościach. Cement CEM II/B-V, pomimo zawartości 32% krzemionkowego popiołu lotnego miał nawet większą wytrzymałość już po 28 dniach, co zawdzięczał znacznie większemu stopniowi rozdrobnienia. Jego powierzchnia właściwa była wyższa aż o 80 m^2/kg . Przyczyniło się to także do większego ciepła hydratacji, które według normy EN-PN 196-9 oznacza się za pomocą kalorymetru izotermicznego, po 42 godzinach. Oba cementy spełniały także wymagania normy PN-B-19707 precyzującej dużą odporność na siarczany, która jest badana poprzez zanurzenie małych beleczek w roztworze wodnym Na_2SO_4 o stężeniu 16 g/l.

Jako kruszywo stosowano bazalt z Targowicy, którego właściwości opisano szczegółowo w pracy jednego z autorów (17). W związku z tym, że głównym celem naszych badań będzie budowa strefy przejściowej w betonach z dwóch cementów i badania te będą dotyczyć między innymi dużych kryształów występujących w kruszywie bazaltowym, celem będzie przypomnienie jego składu mineralnego. Jak wykazały badania rentgenograficzne bazaltu oraz obserwacje płytek cienkich pod mikroskopem optycznym jej głównymi minerałami są plagioklasy, pirokseny i oliwiny. Najliczniej

that zone with the C-S-H phase. On the other hand, a significant decrease of the w/c causes limitation of the role of ITZ, first of all as the result of general decrease in concrete porosity, which also occurs in that zone. In case of limestone aggregate application the phase of carboaluminate is formed on its surface, which could have a positive effect. However, as stated by Conjeaud et al. (15), this does not contribute to concrete strength increase. It should be underlined at the same time that a certain shortfall of these studies was paying less attention to the role of kind of cement in microstructure of transition zone characteristics. The authors unsuccessfully tried to find papers discussing that issue.

Because of the high importance of ITZ in determination of HPC characteristics and the potential possibility of influencing its microstructure as a result of applying cements with mineral additions the studies on the influence of the CEM II/B-V cement on that structure were conducted. This cement contains the addition of silica fly ash that contains numerous spherical grains similar in shape and size to microsilica. For comparison the ITZ in concrete obtained from CEM I cement was also studied. The choice of cement with the addition of silica ash resulted from the belief that such addition could have a similar influence on the structure of the transition zone as microsilica.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Industrial cements used for preparation of concretes were manufactured of two different clinkers which phase composition is presented in Table 1. The first cement CEM I 42,5 N HSR NA was obtained from clinker with low C_3A content and small content of alkalis. The Na_2O_{eq} was 0,5%.

Tablica 1 / Table 1

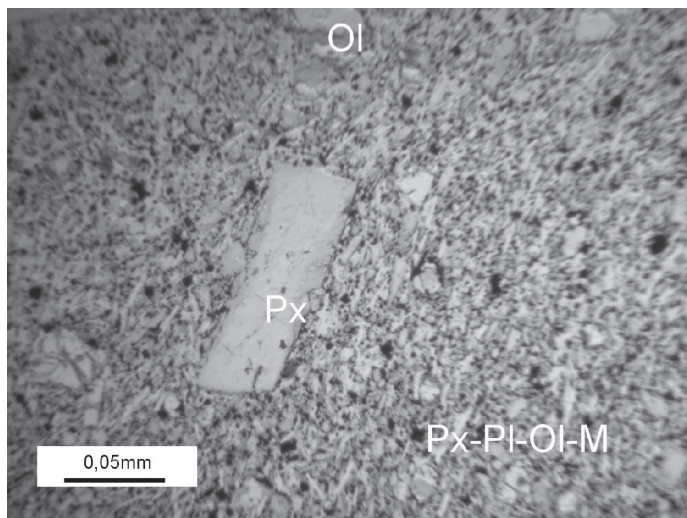
SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW OBLICZONY METODĄ BOGUE'A I EKWIWALENT SODOWY
PHASE COMPOSITION OF CLINKERS (BOGUE METHOD) AND SODIUM EQUIVALENT

Składnik, % mas Component, % of mass	Klinkier 1 Clinker 1	Klinkier 2 Clinker 2
C_3S	55	63
C_2S	25	16
C_3A	3	6
C_4AF	17	15
Na_2O_{eq}	0,5	0,8

Of these clinkers two cements were manufactured the physical characteristics of which are presented in Table 2. As shown by the data in this Table, there are cements with very good and similar characteristics. Cement CEM II/B-V, despite the content of 32% of silica fly ash had even higher strength already after 28 days,

występują: albit, diopsyd i anortyt. Ich zawartość wynosiła kolejno: 19,58%, 19,50%, 17,45%.

Na rysunku 1 pokazano przykładowo obraz preparatu z ziarna kruszywa w formie płytki cienkiej, a którym widoczny jest fenokryształ piroksenu, otoczony matrycą z mniejszych kryształków piroksenów, plagioklazów, oliwinów i magnetytu.



Rys. 1. Fenokryształ piroksenu tkwiący w matrycy z Px, Pl, Ol i M
Fig. 1. Phenocrystal of pyroxene in the matrix of Px, Pl, Ol and M

Właściwości fizyczne kruszyw były bardzo dobre i opisano je szczegółowo we wcześniejszej pracy (17). Najważniejsze znaczenie dla właściwości BWW miała niewątpliwie duża wytrzymałość wynosząca średnio 180 MPa, a także bardzo mała nasiąkliwość równa 0,8% i całkowita mrozoodporność. Tę ostatnią badano dwoma metodami; według wycofanej już polskiej normy PN 88/B-06250 oraz metodą opisaną w normie europejską EN 12390 - 9.

Skład dwóch badanych betonów był taki sam, a podano go w tabelicy 3. Obok już wymienionych składników betony zawierały piasek Rydwan oraz dodatek superplastyfikatora, co pozwoliło na utrzymywanie małego stosunku w/c, wynoszącego 0,34.

Stosowano superplastyfikator karboksylanowy zawierający mery polieteroestrowe co wskazuje na długie łańcuchy boczne (18).

2.2. Metody

Do badania właściwości cementów stosowano klasyczne, znormalizowane metody, a mianowicie podane w normie EN-PN 196-9. Także kruszywo badano znormalizowanymi metodami (EN-PN 12620). Jednak w celu lepszego poznania jego właściwości określono także jego skład mineralny za pomocą rentgenografii i mikroskopii optycznej. Szczegółowe wyniki tych badań podano we wcześniejszej pracy (17). Jak już wspomniano w przypadku kruszywa jego mrozoodporność badano dwoma metodami; według podanej w wycofanej już normie polskiej PN 88/B – 06250 oraz według EN – 12390-9. Te same metody zastosowano do badania odporności na mróz obu przygotowanych betonów.

which resulted from its greater fineness. Its specific surface was higher by as much as 80 m²/kg. This also contributed to the higher hydration heat, which according to the EN-PN 196-9 standard is determined by means of isothermal calorimeter after 42 hours. Both cements also satisfied the requirements of PN–B-19707 standard specifying high resistance to sulfates tested by immersion of small beams in 5% water solution of Na₂SO₄.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW

PHYSICAL CHARACTERISTICS OF CEMENTS

Właściwość Characteristic	CEM I 42,5 HSR NA	CEM II/B-V 32,5 R HSR
Powierzchnia Surface, m ² /kg	310	390
Wytrzymałość Strength, MPa, po/after 2, po/after 7, po/after 28 dni/days	20	16
	32,8	27,1
	44,8	50,2
Wodożądność Water demand	0,21	0,27
Ciepło hydratacji Hydration heat, J/g*	152	164

* Uwaga: według EN-PN 196-9

* Remark: according to EN-PN 196-9

Basalt from Targowica the characteristics of which were described in detail in the paper by one of the authors (17) was used as the aggregate. As a consequence of the fact that the microstructure of the ITZ in concretes made of two cements was the main subject of our study and concerned, among others, large crystals present in basalt aggregates, it would be appropriate to remind its mineral composition. As shown by XRD examination of basalt and observation of thin plates under optical microscope, the main minerals are plagioclases, pyroxenes and olivines. The most abundantly present are: albite, diopside and anorthite. Their content was 19,58%, 19,50% and 17,45% respectively.

Figure 1 presents the sample image of a tiny plate where the phenocrystal of pyroxene is visible in the matrix of smaller crystals of pyroxenes, plagioclases, olivines and magnetite.

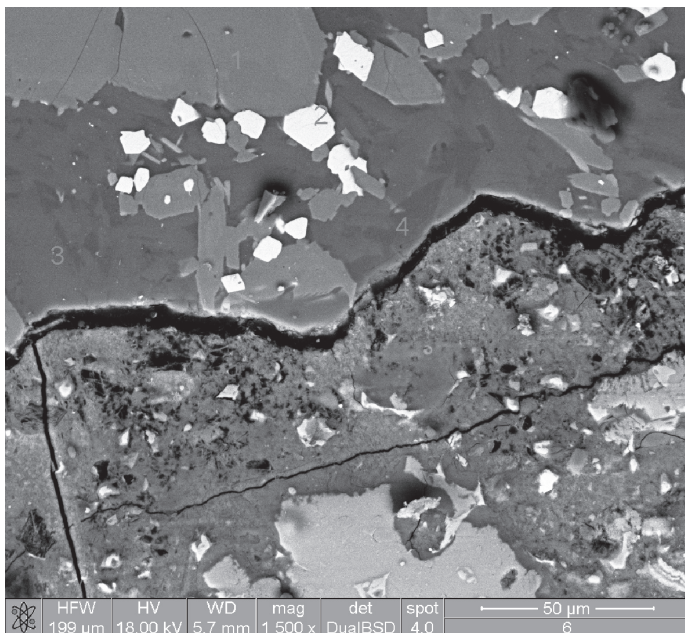
The physical properties of aggregate were very good and they are described in detail in the earlier paper (16). The most important for the properties of HPC was, undoubtedly, the high strength averaging 180 MPa and very low absorbability of 0,8% as well as wonderful freeze resistance. That last characteristic was tested by two methods: according to already withdrawn Polish standard PN 88/B-06250 and as described in the European Standard EN 12390 - 9.

The composition of the two tested concretes was the same and it is presented in Table 3. In addition to already mentioned components the concretes contained Rydwan sand and addition of superplasti-

Najważniejszą metodą wykorzystaną w tej pracy była elektronowa mikroskopia skaningowa, wyposażona w analizator rentgenowski (EDS). Stosowano mikroskop skaningowy NANOVA SEM 200 FICOMPANY. Za pomocą tej metody badano głównie skład warstwy przejściowej w obu betonach.

3. Wyniki badań

Oba betony miały bardzo dobre właściwości fizyczne, które obszernie opisano w pracy jednego z autorów (16). Trzeba jednak przypomnieć, że ich klasa odpowiadała kompozytom BWW i wytrzymałość po 28 dniach twardnienia była następująca: betonu 1-90 MPa, a betonu 2 – 86,3 MPa. Dwa uzyskane betony miały także pełną odporność na mróz, przy czym badania przyspieszoną metodą podana w PN 88/B – 06250 pokazały, że w przypadku betonu 1 z cementu CEM I ubytek objętości wyniósł 0,043, a betonu 2 - 0,040 cm³/cm², wobec granicznej wartości podanej w normie 0,5 cm³/cm² (16).



Rys. 2. Preparat polerowany beton 1; duża mikrorysa biegnąca po powierzchni ziarna kruszywa

Fig. 2. Polished specimen of concrete 1; large micro-crack running along aggregate grain surface

Bardzo ciekawe wyniki dały obserwacje mikrostruktury obu betonów za pomocą SEM, po 28 dniach ich dojrzewania. Mikrostruktura dwóch badanych betonów była prawidłowa, jednak strefy przejściowe wykazały różną budowę. W przypadku betonu 1 mikropęknięcia biegły głównie po granicy matryca cementowa – ziarna kruszywa. Przykład takiej propagacji mikropęknięcia pokazano na rysunku 2. Natomiast w przypadku betonu 2 mikropęknięcia biegły głównie poprzez ziarna kruszywa. Świadczy to o słabszej warstwie przejściowej w betonie 1, sporządzonego z CEM I. Na rysunku 3 pokazano następny przykład propagacji mikropęknięcie po powierzchni ziarna kruszywa, tym razem na próbce przełamu betonu 1.

cizer, which allowed maintaining the low w/c ratio at 0,34.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD BETONÓW

COMPOSITION OF CONCRETES

Składnik/Component	kg/m ³
Cement*	400
Kruszywo/Aggregate 8/12,8	434
Kruszywo/Aggregate 5/8	853
Kruszywo/Aggregate 0/5	368
Piasek/Sand 0/2	461
Woda/Water, w/c = 0,34	136
Domieszka/Addition	3,2**

Uwagi / Notice:

* beton 1 z cementu CEM I 42,5 N, beton 2 z cementu CEM II/B-V,

** w przypadku betonu 1-0,76% mas. cementu (3,04 kg), a betonu 2 - 0,8% (3,2 kg).

* concrete 1 of CEM I 42,5 N cement, concrete 2 of CEM II/B-V cement,

** in case of cement 1-0,76% of cement mass (3,04 kg), and concrete 2 - 0,8% (3,2 kg).

2.2. Methods

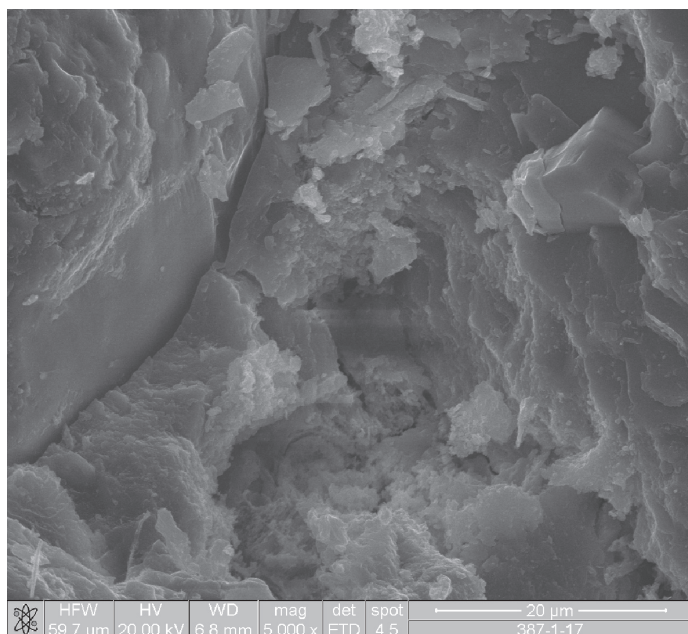
The properties of cements were examined by classical methods specified in EN-PN 196-9 standard. Also the aggregate was tested by standardized methods (EN-PN 12620). However, for the purpose of obtaining better knowledge of its mineral composition it was determined by XRD and optical microscopy. The detailed results of these studies are given in the earlier paper (17). As already mentioned, in case of the aggregate its freeze resistance was also tested. Freeze resistance of concretes were examined by two methods; according to already withdrawn Polish standard PN 88/B-06250 and as described in the European Standard EN 12390 - 9.

The scanning electron microscopy coupled with the EDS unit was the most important method used during this study. The device used was NANOVA SEM 200 FICOMPANY. This method was mainly used for investigation of the ITZ in both concretes.

3. Results of studies

Both concretes had very good physical properties, which were described in the paper by one of the authors (16). It should however be reminded that their class corresponded to HPC and compressive strength after 28 days of hardening was as follows: concrete 1-90 MPa, concrete 2-86,3 MPa. The two obtained concretes were also fully freeze resistant and the test by the fast method specified in PN 88/B – 06250 showed that in case of concrete 1 of CEM I cement the loss of volume was 0,043, while in case of concrete 2-0,040 cm³/cm², as compared to the limit value of 0,5 cm³/cm² specified in the standard (16).

The SEM microstructure examination of both concretes after 28 days of hardening gave very interesting results. The microstructures of both concretes were correct, however, the ITZ showed clearly



Rys. 3. Przełam betonu 1; mikrorysa biegnąca po powierzchni ziarna kruszywa

Rys. 3. Fractured specimen of concrete 1; microcrack running along the aggregate surface

Inny obraz warstwy przejściowej obserwowano w przypadku betonu 2, uzyskanego z cementu CEM II/B-V, zawierającego krzemionkowy popiół lotny. Jak już wspomniano mikropęknięcia w tym betonie będą głównie poprzez ziarna kruszywa i rozprzestrzeniają się dalej przechodząc przez matrycę cementową. Wskazuje to na powstawanie mocnych wiązań w strefie przejściowej, wiążących matrycę cementową z ziarnami kruszywa.

Przeprowadzone obserwacje i wykonane oznaczenia za pomocą analizatora rentgenowskiego wykazują, że w szeregu mikroobszarach zachodzi stopniowa przemiana powierzchni minerałów zawartych w kruszywie w fazę C-S-H. Prowadzi to do utworzenia zwartej, mocnej strefy przejściowej. Przykład takiego procesu pokazano na rysunku 4. Jest na nim widoczne ziarno kruszywa, w górnej, lewej części obrazu. Punkty, odpowiadające mikroobszaram, w których wykonywano analizy [1–5] będą od powierzchni kryształu albitu, poprzez strefę przejściową, w głąb matrycy cementowej. Matrycą nazywamy tutaj zaczyn cementowy zawierający hydraty, głównie C-S-H oraz niezhydratyzowane ziarna cementu, szczególnie większych rozmiarów oraz drobne cząstki kruszywa. Te ostatnie są często znacznie mniejsze od ziaren cementu (19). Punkty, odpowiadające mikroobszaram, w których wykonano analizy, tworzą odcinek o długości około 5 µm, natomiast trzeba przypomnieć, że strefa porowata wokół ziaren kruszywa sięga do około 15 µm (13). Powrócimy do tego zagadnienia nieco dalej.

Na kolejnych rysunkach od 5a do 5d pokazano wyniki analiz w pięciu mikroobszarach, które można opatrzyć następującym komentarzem. Mikroobszar 1 leżący na powierzchni albitu daje typową analizę dla tego minerału, który jest glino-krzemianem sodowym. Mikroobszary odpowiadające punktom 2 i 3 (rysunek 5b) wykazują stopniowy wzrost wapnia i spadek zawartości sodu, co

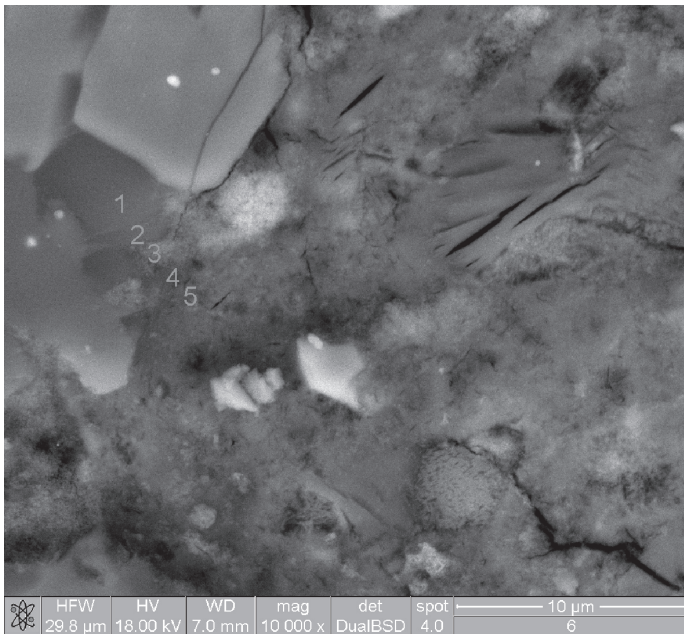
different microstructures. In case of concrete 1 the microcracks run mainly along the cement matrix-aggregate grain border. An example of such propagation of micro-cracks is presented in Figure 2. On the other hand, in case of concrete 2 the microcracks run mainly through the grains of aggregate. This indicates weaker transition layer in concrete 1 made of CEM I. Figure 3 presents another example of propagation of microcracks along aggregate grain surface, this time in the fractured sample of concrete 1.

A different image of ITZ was observed in case of concrete 2 obtained from CEM II/B-V cement containing siliceous fly ash. As mentioned earlier, the microcracks in this concrete run mainly through aggregate grains and propagate further running through the cement matrix. This indicates formation of strong bonds in the interfacial transition zone, binding the cement matrix with aggregate grains.

The observations and EDS analysis indicate that in many micro-areas gradual transformation of the minerals forming the surface of aggregate grains into the C-S-H phase takes place. This leads to formation of compact, strong transition zone. An example of such a process is shown in Figure 4. It shows a grain of aggregate in the upper left part of the image. The points corresponding to micro-areas in which analyses were conducted [1 – 5] run from the surface of albite crystal through the ITZ inside the cement matrix. The cement matrix here refers to the micro-area composed mainly C-S-H, and not hydrated grains of cement, particularly of larger size as well as tiny particles of aggregate. The later are frequently significantly smaller than cement grains (17). The points corresponding to micro-areas in which analyses were conducted form a section of about 5 µm in length and it should be reminded that the porous zone around aggregate grains reaches up to ca. 15 µm (13). We will return to that issue later.

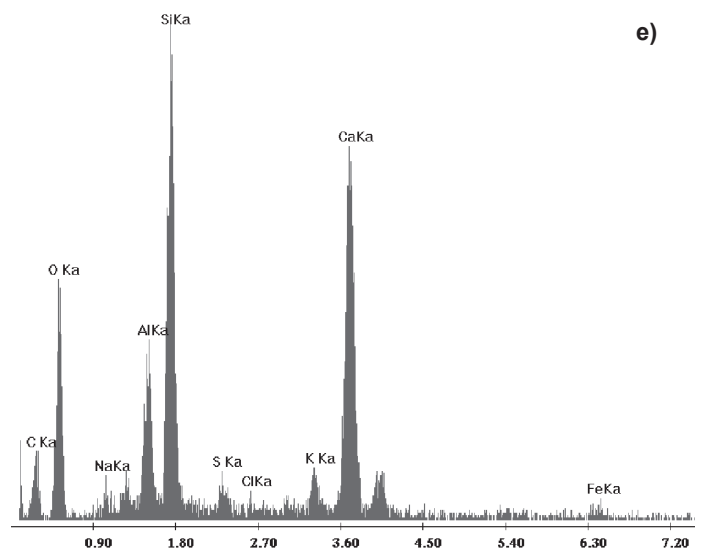
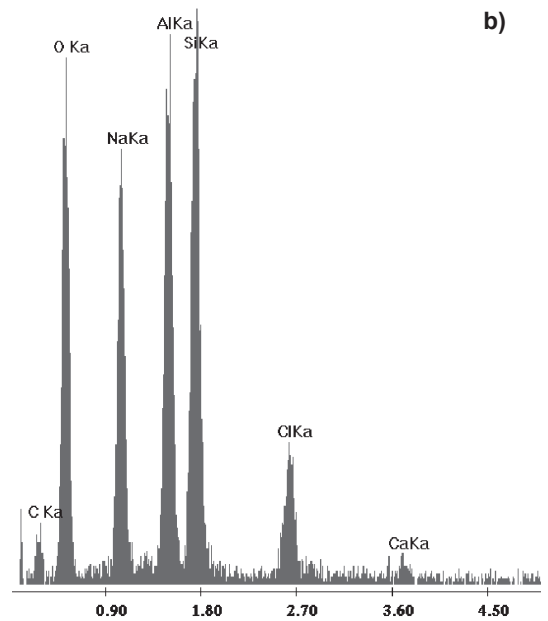
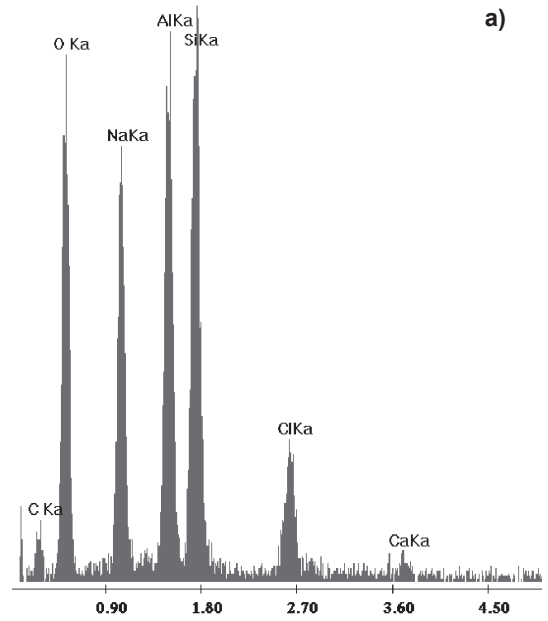
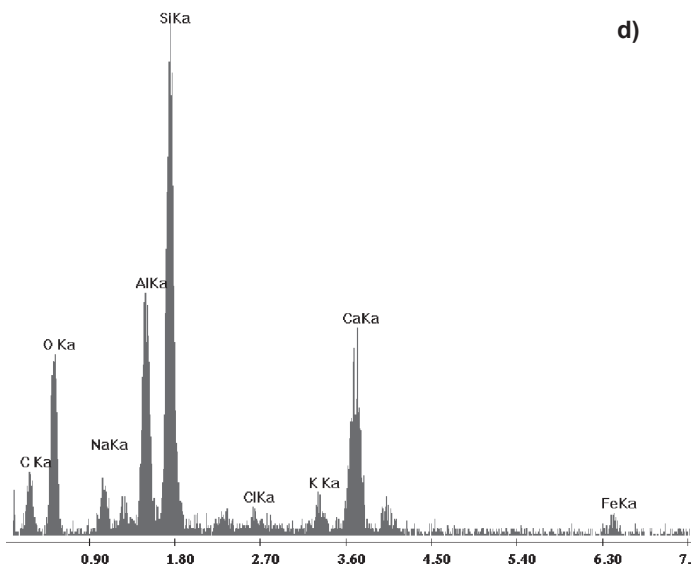
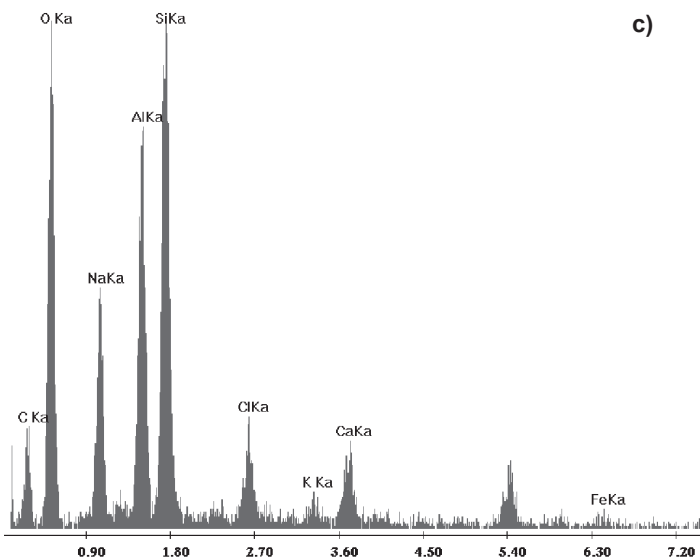
In the further Figures from 5a to 5d the results of analyses in five micro-areas are presented. They can be commented on as follows. Micro-area 1 is situated on the surface of albite and it gives the typical composition of this phase, which is the sodium aluminosilicate. Analysis in micro-areas 2 and 3 (Figure 5b) show gradual increase of calcium content and decrease of sodium indicating the diffusion of calcium ions into the surface layer of albite and transition of sodium into the liquid phase, in the pores of cement matrix.

This process is even more clearly marked in the consecutive analysis in Figure 5c showing the result of analysis in the micro-area marked as point 4. This analysis corresponds in composition to C-S-H with low molar ratio C/S, close to 0,7 (18). And finally in micro-area 5 the analysis, which is depicted in Figure 5d, has the composition corresponding to classic C-S-H phase. The content of sodium is very low while potassium and sulfur appear; presence of that later one typical for C-S-H in cement matrix also indicates that within this micro-area we deal with nano-mixture of calcium silicate with monosulfate (19). Presence of potassium is the expected influence of the solution in matrix pores that always contains significant concentrations of it. The influence of silica fly ash is marked by the increased content of silica and, as a consequence,



Rys. 4. Ziarno kruszywa z pokazanymi punktami, w których wykonano analizy

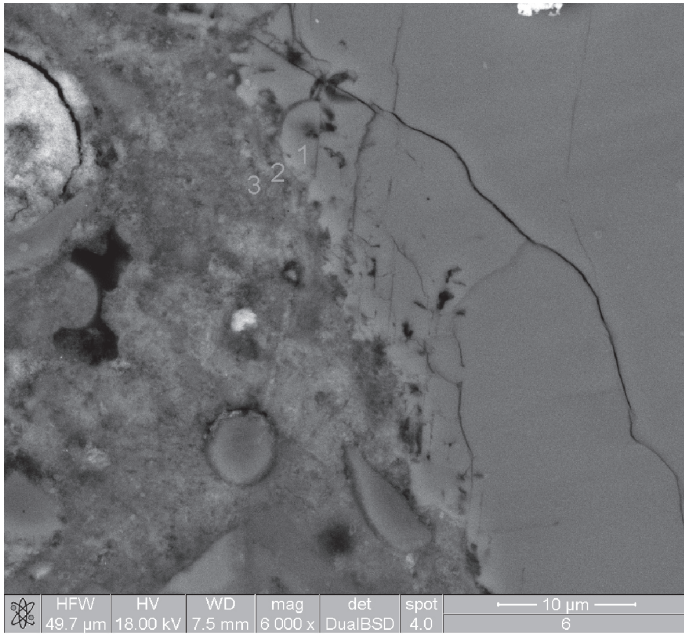
Fig. 4. Aggregate grain with indicated points in which analyses were conducted



Rys. 5a, b, c, d, e. Analizy w mikroobszarach oznaczonych punktami 1, 2, 3, 4, 5

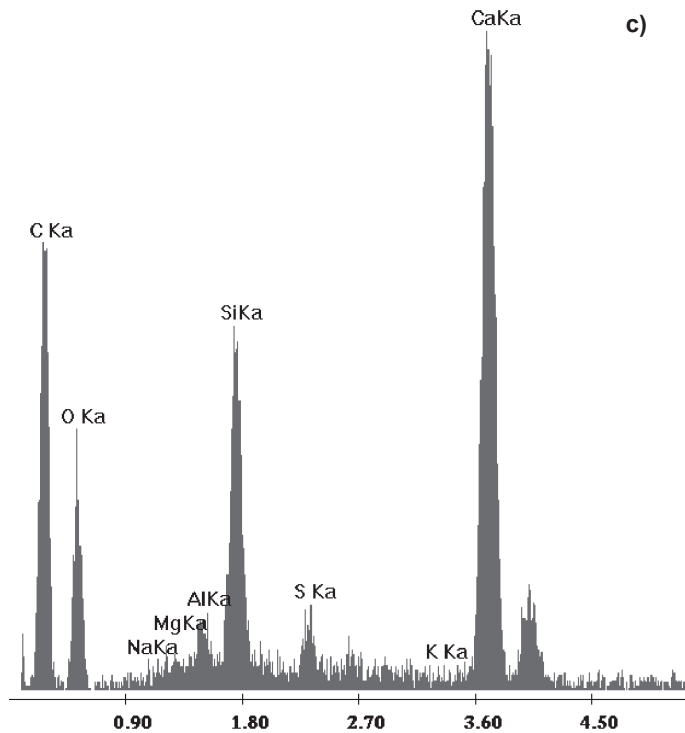
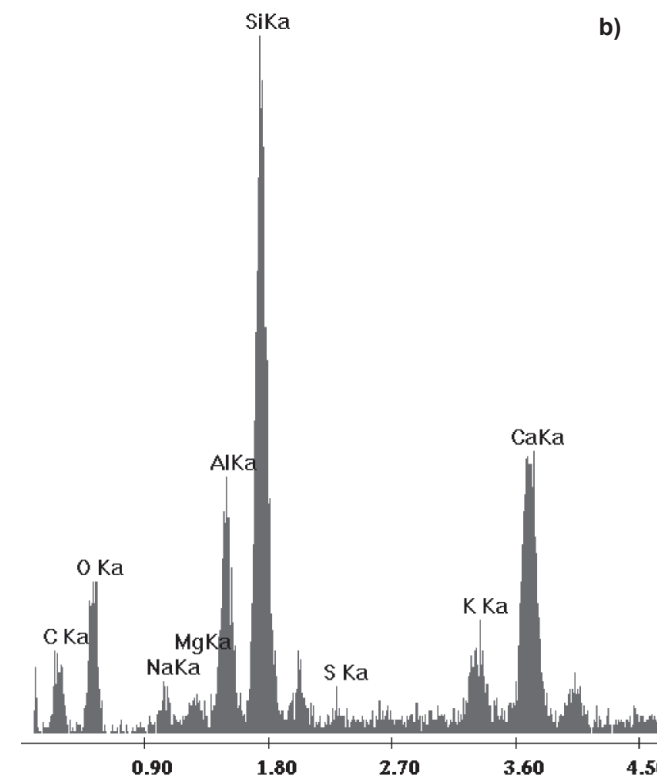
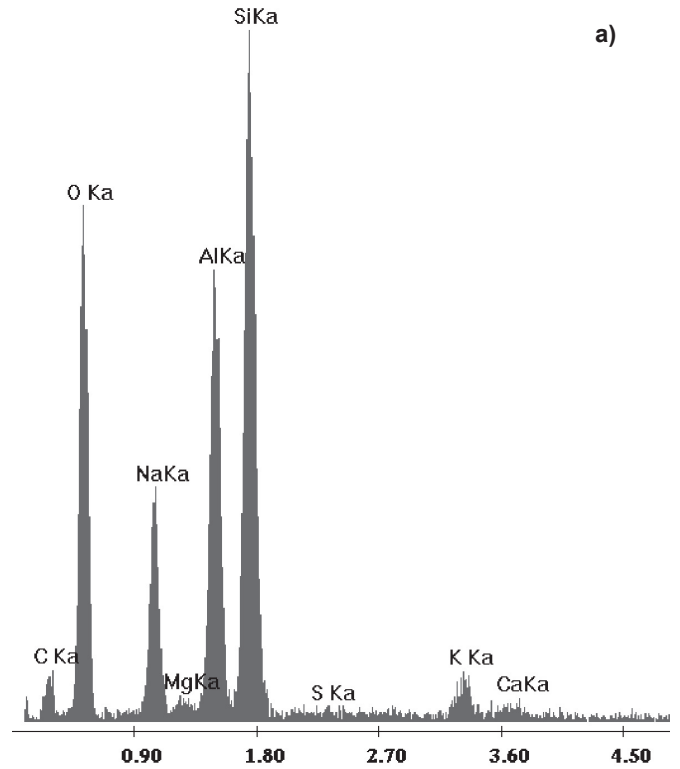
Fig. 5a, b, c, d, e. Analyses in micro-areas marked as points 1, 2, 3, 4, 5

wskazuje na dyfuzję jonów wapniowych do warstewki powierzchniowej albitu, a przechodzenie sodu do fazy ciekłej w porach matrycy cementowej.



Rys. 6. Ziarno kruszywa o skorodowanej powierzchni, punkty odpowiadające mikroobszarom, w których wykonywano analizy

Fig. 6. Aggregate grain with corroded surface; points correspond to micro-areas in which analyses were carried out



Rys. 7a, b, c. Analizy w mikroobszarach oznaczonych punktami 1, 2, 3
Fig. 7a, b, c. Analyses in micro-areas marked as points 1, 2, 3

Proces ten jest jeszcze wyraźniej zaznaczony na kolejnym rysunku 5c, który pokazuje wynik analizy w mikroobszarze oznaczonym punktem 4. Analiza ta odpowiada składem C-S-H o małym stosunku molowym C/S, bliskim 0,7 (20). W końcu mikroobszar 5, którego analizę pokazano na rysunku 5d ma skład odpowiadający klasycznej fazie C-S-H. Zawartość sodu jest bardzo mała, natomiast poja-

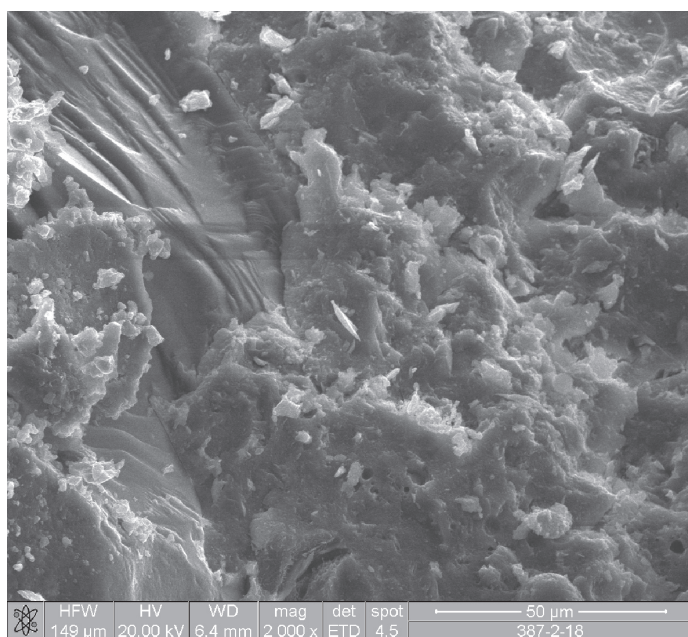
lower C/S ratio than in the matrix of CEM I.

Another example of gradual transformation of mineral on the surface of aggregate is the crystal of albite with low potassium content (Figure 6). As in the earlier cases the results of analyses in three micro-areas identified as points 1-3 are shown in Figures 7a-7c. Analysis conducted on the surface of albite is presented in Figure

wiąją się potas i siarka, ta ostatnia typowa dla C-S-H w zaczynach cementowych świadczy o tym, że w tym mikroobszarze mamy do czynienia z nanomieszaniem uwodnionego krzemianu wapniowego oraz monosiarczanu glinowego (21). Obecność potasu jest oczekiwanym wpływem roztworu w porach zaczynu, który zawiera zawsze jego znaczne stężenie. Wpływ krzemionkowego popiołu lotnego zaznacza się zwiększoną zawartością krzemionki, a więc mniejszym stosunkiem C/S niż w zaczynach z cementu CEM I.

Dalszym przykładem stopniowej przemiany powierzchni minerału zawartego w kruszywie stanowi kryształ skalenia sodowo-potasowego, o małej zawartości potasu (rysunek 6). Tak jak poprzednio wyniki analiz w trzech mikroobszarach oznaczonych punktami 1-3 pokazano na kolejnych rysunkach 7a – 7c. Analizę wykonaną na powierzchni skalenia pokazano na rysunku 7a (punkt 1). Mikroobszar oznaczony punktem 2 (rysunek 7b) leży w zewnętrznej warstewce tego skalenia, w odległości 2 µm od pierwszego i wykazuje już bardzo znaczną zawartość wapnia, ilość potasu nie maleje, natomiast znacznie zmniejszyła się ilość sodu, który podstawiał wapń. Znajduje to uzasadnienie w większym stężeniu potasu, w fazie ciekłej występującej w porach zaczynu. Mikroobszar 3 daje już analizę odpowiadającą typowej fazie C-S-H (rysunek 7c).

Dla porównania z obrazem pokazanym na rysunku 3 pokazano na rysunku 8 przełam próbki betonu 2, na którym bardzo dobrze widać zwartą budowę strefy przejściowej i brak mikropęknięć na granicy matrycy z ziarnem kruszywa. Jest widoczna ciągłość przejścia od powierzchni kruszywa do matrycy cementowej.



Rys. 8. Przełam próbki betonu 2, strefa przejściowa matrycy cementowej z ziarnem kruszywa

4. Uwagi końcowe

Przeprowadzone obserwacje i wykonane analizy w mikroobszarach leżących w strefie przejściowej kruszywa z matrycą cementową wykazały znaczne różnice w jej budowie w przypadku

7a (punkt 1). Micro-area marked as point 2 (Figure 7b) is situated in the external layer of albite at the distance of 2 µm from the first one and it shows very significant content of calcium; the quantity of potassium does not decrease while the quantity of sodium that was substituted by calcium decreased significantly. This result is caused by the higher concentration of potassium in the liquid phase present in the pores of cement matrix. Micro-area 3 gives the analysis corresponding to typical C-S-H phase (Figure 7c).

For comparison with the area presented in Figure 3, Figure 8 presents a fracture specimen of concrete 2 sample in which the compact structure of the transition zone and absence of micro-cracks at the ITZ between the matrix and aggregate grain are well visible. Continuity of the passage from aggregate surface to the cement matrix is visible.

4. Final remarks

The observation and analyses conducted in micro-areas situated within the ITZ between the aggregate and the cement matrix showed major differences in its microstructure in case of concrete made of CEM II/B-V. Examples of transformations of minerals in surface layers of aggregate principally crystals of feldspars into the C-S-H phase that filled the transition zone forming the compact microstructure with good strength are shown. The good bond of aggregate grains with cement matrix is confirmed by absence of micro-cracks in ITZ were presented. Certain privileged position of feldspars minerals in this process of transformation occurring under the influence of the pore liquid requires a comment. As it is known, feldspars form continuous solutions: albite-anorthite, which shows that calcium ions can substitute for sodium ions in the structure of these minerals. This undoubtedly facilitates diffusion of calcium ions from the liquid phase and chemisorption of them on active sites on the feldspar surface followed by their diffusion into the surface layers. On the other hand, it should be remembered that in HPC there is a high content of cement and low w/c ratio which, as highlighted by Glasser (20) at the Durban Congress, causes high values of ionic strength of the pore solution. This solution at the same time has a very high pH value, exceeding 13,5. As a consequence it represents an “aggressive” environment in relation to certain minerals in aggregates, as found the feldspars also. At the same time it is known that feldspars belong to the minerals with relatively low stability and occupy one of the leading places in the stability series of minerals Goldich (23). There are reasons justifying a relatively quick transformation of these minerals into the C-S-H phase. At the same time fine spherical particles of siliceous fly ash contained in the cement will seal the pores in the microstructure of concrete showing the tendency to principally entering in the areas of higher porosity present around aggregate grains. This phenomenon will be similar to the occurring in concretes with the addition of microsilica. These factors are the cause of the ITZ filling by the C-S-H phase. Strengthening of this zone in concrete should contribute to increasing its strength. Improvement of the ITZ properties supports the use of CEM II/B series cements for production of HPCs.

betonu z cementu CEM II/B-V. Pokazano przykłady przemiany warstewek powierzchniowych kryształów skaleni w fazę C-S-H, która wypełniała strefę przejściową tworząc zwartą mikrostrukturę o dobrej wytrzymałości, o czym świadczy brak mikropęknięć w tych mikroobszarach. Pewne uprzywilejowanie minerałów z grupy skaleni w tych procesach przemiany zachodzących pod wpływem fazy ciekłej zawartej w porach zaczynu wymaga komentarza. Otóż jak wiadomo plagioklasy tworzą szereg roztworów stałych: albit-anortyt, co wykazuje, że jony wapniowe mogą podstawiać jony sodowe w strukturze tych minerałów. Ułatwia to niewątpliwie dyfuzję jonów wapniowych z fazy ciekłej i zajmowanie przez nie centrów aktywnych na powierzchni skaleni, a następnie ich dyfuzję do warstw powierzchniowych. Należy z drugiej strony pamiętać, że w BWW mamy dużą zawartość cementu i mały wskaźnik w/c w betonie, co, jak podkreślił Glasser (22) na Kongresie w Durbanie, wywołuje duże wartości siły jonowej roztworu w porach betonu. Roztwór ten ma równocześnie bardzo wysokie pH, przekraczające 13,5. W związku z tym stanowi on środowisko „agresywne” w stosunku do niektórych minerałów w kruszywach, jak się okazało w tym także do skaleni. Równocześnie wiadomo, że skalenie należą do minerałów o stosunkowo małej trwałości i w szeregu trwałości minerałów skałotwórczych Goldicha zajmują czołową pozycję (23). To wszystko uzasadnia stosunkowo szybką przemianę powierzchni tych minerałów w fazę C-S-H. Równocześnie maleńkie cząstki kuliste krzemionkowego popiołu lotnego zawarte w cemencie będą uszczelniać pory zawarte w mikrostrukturze betonu, wykazując tendencję do lokowania się w obszarach o większej porowatości, występujących wokół ziaren kruszywa. Będzie to zjawisko podobne do występującego w betonach z dodatkiem pyłów krzemionkowych. Oba te czynniki spowodują wypełnienie strefy przejściowej przez fazę C-S-H. Wzmocnienie strefy przejściowej w betonie powinno przyczynić się do zwiększenia jego wytrzymałości. Poprawa właściwości strefy przejściowej przemawia na korzyść stosowania cementów serii CEM II/B do produkcji BWW.

5. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na wyciągnięcie kilku wniosków, z których najważniejsze są następujące:

- Cement portlandzki popiołowy jest w pełni przydatny do produkcji BWW.
- BWW wytworzone z cementu CEM II/B-V osiąga duże wytrzymałości, a także bardzo korzystne inne właściwości, przede wszystkim nasiąkliwość i mrozoodporność.
- Te korzystne właściwości BWW z cementu CEM II/B-V są w głównej mierze spowodowane bardzo korzystną mikrostrukturą betonu, związaną między innymi z powstawaniem znacznych ilości fazy C-S-H w strefie przejściowej. Bardzo mocne wiązanie matrycy cementowej z ziarnami kruszywa jest jednym z powodów dobrych właściwości tego BWW.
- Za pomocą obserwacji pod mikroskopem elektronowym i analiz w mikroobszarach stwierdzono przemianę powierzchni skaleni sodowego w fazę C-S-H.

5. Conclusions

The results of the experiments allow drawing a number of conclusions, the most important of which are as follows:

- Portland cement containing the fly ash addition is fully suitable for production of HPC.
- HPC manufactured of CEM II/B-V achieves high strength as well as very favorable other properties, first of all very low absorptiveness and excellent freeze resistance.
- These favorable properties of HPC of CEM II/B-V are mainly caused by the very favorable microstructure of concrete that involves highly favorable formation of significant quantity of C-S-H phase in the interfacial transition zone. Very good bond of cement matrix with aggregate grains is one of the main reason of HPC good properties.
- SEM microstructure examination and EDS analysis has shown that surface of albite crystal is transformed into C-S-H.

Literatura / References

1. A. Grodzicka, Odporność Betonu Wysokowartościowego Na Działanie Mrozu, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa 2005.
2. K. Flaga, Mierzwa J., Przegląd Budowlany, s. 342, 1992.
3. A. Ajdukiewicz, Budownictwo, Technologie, Architektura, 3, s. 38, 2004.
4. A. Bentur, A. Katz i S. Mindess, Cement Wapno Beton, s. 102, 2006.
5. P. C. Aitcin, Béton Haute Performances, Eyrolles, Paris 2001.
6. A. M. Neville, Właściwości Betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
7. P. C. Aitcin, P. K. Mehta, ACI Mat. J. 87, s. 103, 1990.
8. B. D. Barnes, S. Diamond, W. L. Dolch, Cem. Concr. Res. 8, s. 233, 1978.
9. A. Bentur, M. D. Cohen, J. Am. Ceram. Soc. 70, s. 738, 1987.
10. J. Grandet, J. P. Ollivier, 7th ICCC, t. III, VII-63 i VII-85, Paris 1980.
11. J. C. Maso, 7th ICCC, t. I, s. VII-1/3, Paris 1980.
12. H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, Cem. Contr. Res. 25, s. 353, 1995.
13. K. L. Scrivener, A. Bentur, P. L. Pratt, Adv. Cem. Res. 1, s. 230, 1988.
14. R. Zimbelman, Cem. Concr. Res. 15, s. 801, 1985.
15. M. Conjeaud, B. Lelong, B. Carioc, 7th ICCC Paris, t. III, s. VII-6, Paris 1980.
16. K. Starzyk, Cement Wapno Beton, 73, s. 291, 2006.
17. J. Babińska, K. Starzyk, Cement Wapno Beton, 73, s. 36, 2006.
18. S. Grzeszczyk, M. Sudoł, Cement Wapno Beton, 70, s. 156, 2003.
19. W. Kurdowski, G. Bundyra-Oracz, V Konf. Nauk. Tech., MATBUD' 20007, s. 19, 2007.
20. A. Nonat, A. Ch. Courtault, D. Damidot, Cement Wapno Beton, 68, s. 184, 2001.
21. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London, 1990.
22. F. P. Glasser, 11th ICCC, t. 1. s. 19, Durban 2003.
23. J. Konta, Keramické a Šklařské Surowiny, Universita Kralova, Praha 1983.