

Claudia Pfeifer, Bernd Moeser, Jochen Stark

F.A. Finger-Institute for Building Materials Science, Bauhaus-University Weimar, Weimar, Germany

Rozwój mikrostruktury podczas hydratacji ultra BWW

Microstructural Development during Hydration in Ultra-High Performance Concrete

1. Wprowadzenie

W ostatnich dziesięcioleciach betony o ultra wysokich właściwościach (UBWW) cieszą się większym zainteresowaniem badawczym (1) i szerszym wykorzystaniem tych betonów w budownictwie, w związku z zastosowaniem bardzo efektywnych dodatków. UBWW wyróżniają się głównie niezwykle zbitą mikrostrukturą i spodziewaną dużą trwałością. Te właściwości są wynikiem gęstego upakowania (2, 3), szczególnie z powodu dużego udziału cząstek $\leq 125 \mu\text{m}$ (cement, mączka kwarcowa, reaktywne proszki) jak również małego stosunku w/c. Pyły krzemionkowe są powszechnie stosowanym dodatkiem reaktywnym do UBWW i spełniają następujące główne funkcje (4): wypełnianie przestrzeni między-ziarnowych w celu osiągnięcia większej gęstości upakowania, poprawy właściwości reologicznych i zwiększanie zawartości fazy C-S-H w wyniku reakcji z wodorotlenkiem wapnia. W połowie lat dziewięćdziesiątych Cheyrezy i in. (4) wprowadzili wyrażenie „betony z proszków reaktywnych” (BPR) dla BWW zawierających dużo małych cząstek ($< 125 \mu\text{m}$) i o małym stosunku w/c. Od lat przyjęł się angielski termin „Ultra – High Performance Concrete” (betony o ultra wysokich właściwościach). Ostatnio ukazał się uaktualniony przegląd właściwości i zakresu zastosowań UBWW w publikacji (5).

Dotychczas ukazało się mało prac opisujących wyniki badań procesu hydratacji i rozwoju mikrostruktury UBWW (1, 4-7). Reda i in. (6) przedstawili badania mikrostrukturalne UBWW za pomocą konwencjonalnej elektronicznej mikroskopii skaningowej

1. Introduction

During the last decades Ultra-High Performance Concretes have gained more interest in research (1) and concrete application due to the development of highly effective concrete additives. The main characteristics of Ultra-High Performance Concretes (UHPC) are an extremely dense microstructure, high strengths and expected high durability. These properties are a result of a high packing density (2, 3), especially due to a high amount of particles $\leq 125 \mu\text{m}$ (cement, quartz powders, reactive additives) as well as low water to cement ratio (w/c). Silica fume is a commonly used reactive additive in UHPC mixtures and should perform the following main functions (4): filling of the intergranular space to achieve a higher packing density, enhancing the rheological properties and producing additional calciumsilicate-hydrate (C-S-H) phases by pozzolanic reaction with calcium hydroxide. In the middle of the nineties Cheyrezy et al. (4) established the term “Reactive Powder Concrete” (RPC) for high performance concretes with a high content of fine particles ($< 125 \mu\text{m}$) and low w/c. Over the years the English term „Ultra-High Performance Concrete“ was established. An updated overview of capabilities and applications of UHPC is given in reference (5). So far only a few results on the hydration process and microstructure development of UHPC have been published (1, 4-7). Reda et al. (6) described microstructural investigations on UHPC by means of conventional scanning electron microscopy on fractured surfaces. The samples were coated with gold before examination. They observed a very dense microstructure. In contrast to conventional concrete large portlandite crystals were not obvious. Cheyrezy

powierzchni przełamów. Próbkę napyłano złotem przed obserwacjami. Stwierdzili oni bardzo zbitą mikrostrukturę. W odróżnieniu od klasycznego betonu nie stwierdzono występowania dużych kryształów portlandytu. Cheyrezy i in. (4) badali szereg BPR pod kątem analizy mikrostruktury za pomocą porozymetrii rtęciowej. Wykazały one bardzo małą porowatość BPR. Wyniki reakcji pucołanowej pyłów krzemionkowych w UBWW przedstawiono w dwóch pracach (8, 9).

Badania autorów (10) dotyczące procesu hydratacji i rozwoju mikrostruktury UBWW dojrzewających w różnych warunkach przy zastosowaniu elektronowej mikroskopii o wysokiej rozdzielczości wykazały, że produkty hydratacji składają się w UBWW ze znacznie mniejszych kryształów w porównaniu z klasycznym betonem. Wykazano również, że powstała bardzo zbita mikrostruktura, o dużej zawartości nie przereagowanych w pełni cząstek klinkieru. Zostało to także wykryte przez Koprę i in. (11), którzy uzyskali pierwsze wyniki rozwoju składu fazowego za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej UBWW, w porównaniu ze zwykłym betonem. Potwierdzili oni, że skład fazowy zmienia się analogicznie jak w zwykłym betonie, jednak UBWW zawiera znacznie więcej nie przereagowanych faz klinkierowych w związku z małą zawartością wody. W pracy przedstawiono wyniki badań rozwoju mikrostruktury w czasie hydratacji. Zastosowano szereg technik elektronowej mikroskopii skaningowej, a mianowicie metodę „mokrą” o wilgotności względnej 90%, wysoką próżnię, niską próżnię z równoczesną techniką niskonapięciową oraz różne metody uzyskiwania obrazu (wtórnie rozproszone elektrony), tego niezwykle zwartego betonu. Badania te prowadzono w ramach priorytetowego projektu: „Zrównoważone budownictwo z zastosowaniem betonu o ultra wysokich właściwościach”. Ten priorytetowy program został zapoczątkowany przez Niemiecką Fundację Badawczą w roku 2005 i objął szereg zadań w okresie sześciu lat.

2. Materiały i metody

Szczegółowe badania rozwoju mikrostruktury przeprowadzono na mieszance złożonej z drobnych cząstek M2Q. Jej skład podano w Tablicy 1. W przeciwieństwie do wskazówek zawartych w pracy (12) zastosowano dodatek 22,2 kg/m³ superplastyfikatora eteru polikarboksyłowego, w celu uzyskania dobrego rozplwy. Składy

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANKI M2Q (12), kg/m³

COMPOSITION OF REFERENCE MIXTURE M2Q (12), kg/m³

Component 25	M2Q
Cement (CEM I 52.5 R HS/NA)	832
Quartz sand (0.125/0.5 mm)	975
Quartz powder	207
Silica fume 20	135
Steel fibres (l/d : 9/0.15 mm)	192
Water	166
Polycarboxylate superplasticizer (35 wt.-% solid)	22.2*

et al. (4) investigated several RPC compositions by means of mercury porosimetry concerning microstructural properties. Results of mercury porosimetry show a very low porosity of RPC. The results as to the pozzolanic reaction of silica fume in UHPC are presented in references (8, 9). Own results (10) regarding the hydration process and microstructure development of UHPC under different curing conditions and several high resolution electron microscopy imaging techniques reveal, that the hydration products have a significant smaller crystal growth in UHPC compared to normal concrete. Furthermore it was shown, that a very dense microstructure has developed, although high amounts of incompletely reacted clinker particles are existent in UHPC microstructure. This was also observed by Korpa et al. (11) who presented first results on phase development with powder X-ray diffraction in UHPC compared to normal concrete. They revealed that the phase development is analogue to normal concrete, though the system UHPC contains clearly higher amounts of unreacted clinker phases due to low water content. This paper presents results on microstructural development during hydration in UHPC. Several Scanning Electron Microscopes (SEM) using different imaging conditions (ESEM WET-mode at 90% relative humidity, high vacuum, low vacuum conditions with low voltage mode) and imaging modes (secondary and backscattered electron signal) were used for the imaging and characterization of this extremely dense concrete. Results have been obtained in a research project which is part of the priority programme “Sustainable Building with Ultra High Performance Concrete”. The priority programme was initiated by the German Research Foundation (DFG) in 2005 financing numerous research projects within a period of six years.

2. Materials and Methods

The microstructural development was studied in detail on a fine grained mixture M2Q (12). The composition for M2Q is presented in Table 1. In contrast to indications of reference (12) a dosage of 22.2 kg/m³ polycarboxylate (PCE) superplasticizer was added to achieve similar slump flow. The chemical and mineralogical compositions as well as the properties of the raw materials are given in Tables 2 and 3. Silica fume was applied as dry component. In contrast to the original composition of M2Q, steel fibres were not used for microstructural investigations by means of SEM. The investigations were carried out on samples stored in water (series A) and on samples which had been heat treated (series B). The samples were kept in moulds at room temperature (20 °C, 95 % relative humidity (RH)) for 48 hours. After de-moulding, the samples of series A were stored in water until examination. Series B was heat treated in a regime of 90 °C maximum temperature (rate of heating/cooling: 10K/hour) for 48 hours analogous to the heat treatment regime of reference (12) and afterwards stored under standard conditions of 20 °C and 65 % RH. Figure 1 shows the compressive strength of mixture M2Q with steel fibres in dependence of the curing conditions. Water stored samples achieved a 28 day strength of 177 MPa. In the case of heat treatment, samples achieved strength of 206 MPa. Between 7 and 28 days a slight

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTU

CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF CEMENT

(wsl) water soluble, (n. d.) not detected

CEM I 52.5 R - HS/NA Batch (01/2006)									
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O (wsl)	Na ₂ O (wsl)	SO ₃	MgO	CaO _{free}
[wt.-%]	64.1	21.8	5.1	3.6	0.36 (0.21)	0.24 (0.06)	2.1	0.6	0.7
	Alite	Belite	C3A _{cubic}		C4AF	Gypsum	Basanite		Anhydrite
[wt.-%]	62.8	12	2.0		19.8	n. d.	1.8		n.d.

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI SKŁADNIKÓW

PROPERTIES OF RAW MATERIALS, *BET

Raw Material	Specific surface(Blaine)	Density	Particle content < 125 μm	Average particle size
	[cm ² /g]	[g/cm ³]	[V.-%]	[μm]
CEM I 52.5 R HS/NA	4900	3.18	100	12.6
Quartz sand	794*	2.64	1	351.6
Quartz powder	4375	2.64	99.3	20.1
Silica fume	191000*	2.27	100	0.31

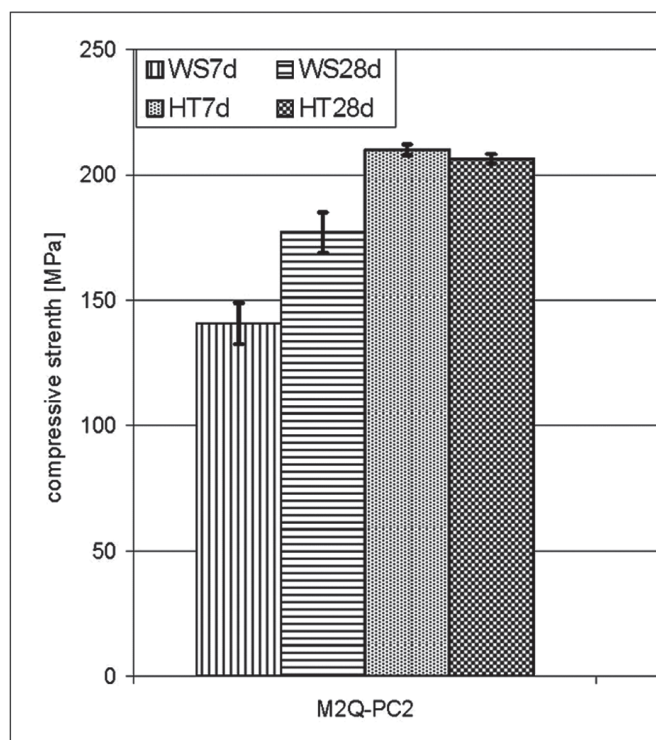
chemiczne i fazowe zestawów, a także właściwości surowców podano w tablicach 2 i 3. Pył krzemionkowy dodawano w formie suchej. W odróżnieniu od oryginalnego składu M2Q w próbkach do badań mikrostrukturalnych za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej nie zastosowano włókien stalowych.

Badania prowadzono na próbkach przechowywanych w wodzie (seria A) oraz na próbkach poddawanych obróbce cieplnej (seria B). Próbki przechowywano w formach w temperaturze pokojowej (20°C, 90% WW) przez 48 godzin. Po rozformowaniu próbki serii A przechowywano w wodzie aż do czasu badania. Próbki serii B poddawano obróbce cieplnej w temperaturze 90°C (szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 k/h) przez 48 godzin analogicznie do warunków podanych w pracy (12), po czym przechowywano w standardowych warunkach w 20°C i wilgotności względnej 65%. Na rysunku 2 pokazano wytrzymałość próbek uzyskanych z mieszanki M2Q z włóknami stalowymi, dojrzewających w różnych warunkach. Próbki dojrzewające w wodzie wykazały po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie wynosząca 177 MPa. W przypadku obróbki termicznej próbki osiągnęły wytrzymałość 206 MPa. W okresie pomiędzy 7 i 28 dniami stwierdzono mały spadek wytrzymałości (2%) w przypadku próbek poddanych obróbce cieplnej.

Badanie rozwoju mikrostruktury w czasie hydratacji UBWW przeprowadzono za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej o wysokiej rozdzielczości. Zastosowano następujące techniki uzyskiwania obrazów:

- mikroskopię ze zmienną próżnią, w początkowym okresie hydratacji (aparatura firmy FEI z Holandii) (13);
- w początkowym okresie hydratacji możliwe jest uzyskiwanie obrazów mikrostruktury pod wysokim napięciem i pod wysokim

decrease of strength (2%) was observed for heat treated samples. The characterization of the microstructural development during the hydration in UHPC was performed by means of several high resolutions SEM. The following imaging techniques were used: ESEM-FEG in a water vapour atmosphere (WET mode) – in early



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie próbek uzyskanych z mieszanki M2Q w zależności od warunków dojrzewania: (próbka: cylinder 100x300 mm, WS: dojrzewanie w wodzie, HT: obróbka termiczna)

Fig. 1. Compressive strength of mixture M2Q in dependence of curing conditions (specimen: cylinder 150x300 mm, WS: water storage, HT: heat treatment)

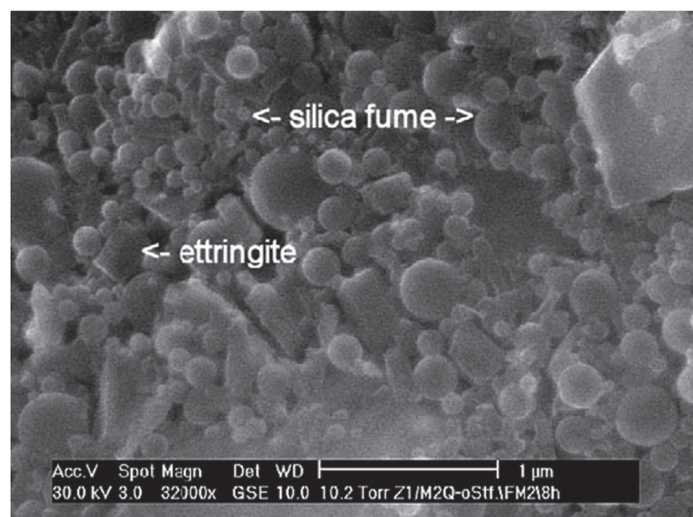
ciśnieniem pary w komorze (wilgotność względna bliska 100% i temperatura 12°C – metoda mokra). W trakcie powstawania i wzrostu kryształów podczas procesu hydratacji mikrostruktura staje się coraz bardziej zbita. W metodzie mokrej wysokie ciśnienie gazu w komorze, w której znajduje się próbka powoduje znaczne rozproszenie pierwotnej wiązki elektronów („beam skirting”). W celu poprawy kontrastu stosowaliśmy inny rodzaj mikroskopu – Nova NanoSEM – w przypadku bardziej zwartych i złożonych mikrostruktur.

Elektronowa mikroskopia skaningowa o ultra wysokiej rozdzielczości (Nova NanoSEM, firmy FEI, Holandia) (14, 15). Ten mikroskop został przystosowany do badań z zastosowaniem techniki niskonapięciowej, z możliwością uzyskiwania obrazów aż pod ciśnieniem 1,3 mbara (1,3 hPa) w komorze na próbki. Wysoką rozdzielczość mikroskopu pracującego w trybie niskiej próżni (to jest 1,8 nm przy 3 kV) można osiągnąć stosując detektor Helix, w którym zastosowano magnetyczną soczewkę immersyjną. Mikroskop z zastosowaniem takich rozwiązań umożliwia obserwacje materiałów nieprzewodzących bez napyłania, dając obrazy o bardzo dobrym kontraście i równocześnie rozdzielczość mikroanalizy rentgenowskiej może być zoptymalizowana. Ta metoda pozwala na obserwacje struktury przy ultra wysokiej rozdzielczości, która nie może być osiągnięta w przypadku zastosowania konwencjonalnej elektronowej mikroskopii skaningowej lub tej aparatury lecz pod niskim podciśnieniem.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Proces hydratacji UBWW w początkowym okresie

Zagadnienie niezwykle zbitej mikrostruktury jest szczególnie ważne w przypadku badania UBWW za pomocą mikroskopii elektronowej. Mieszanki UBWW zoptymalizowano pod względem uziarnienia.



Rys. 2. Mikroskop ze zmienną próżnią, czas hydratacji 8 h; kuliste cząstki pyłów krzemionkowych, krótkie graniaste kryształy (długość do 400 nm)

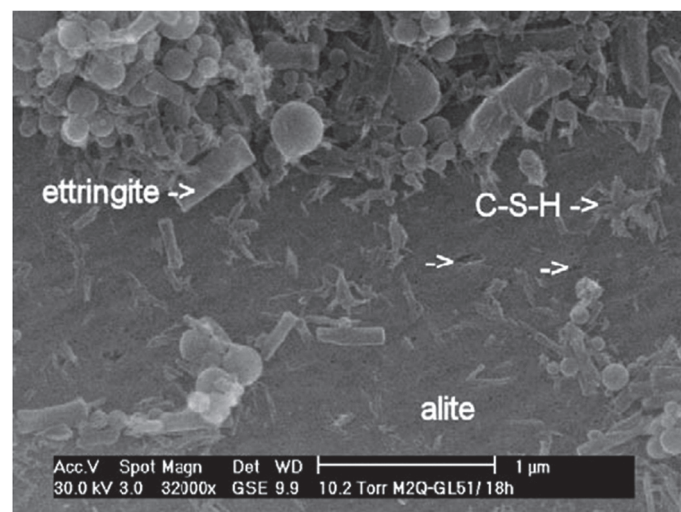
Fig. 2. ESEM WET-mode (30 kV), hydration time 8 hours: spherical silica fume particles and short prismatic ettringite crystals (length up to 400 nm)

state of the hydration process (FEI Company, Netherlands) (13): During the early hydration process of cementitious materials it is possible to image the microstructure in detail at high accelerating voltages and at high water vapour pressures (relative humidity near 100 % [WET-mode], 12 °C) in the sample chamber. Through crystal formation and growth during the hydration process the microstructure becomes more and more dense. In the ESEM-WET mode the high gas pressure in the sample chamber causes a significant scattering of the primary electron beam (“beam skirting”). In order to optimize the contrast conditions we have used another type of microscope - the Nova NanoSEM - for more dense and complex microstructures. Ultra high resolution SEM (Nova NanoSEM, FEI Company, Netherlands) (14, 15): This microscope was deployed for the investigations in the low voltage mode with imaging capabilities in a water vapour pressure up to 1.3 mbar in the sample chamber. High resolution (e.g. 1.8 nm at 3 kV) without partial charge build-up can be achieved by means of a Helix detector when the magnetic immersion lens technology is connected with the ESEM technology. By means of this type of microscope it becomes possible to choose excitation conditions for charging non-coated and extreme dense materials in such a way that contrast rich imaging as well as spatial resolution in the X-ray microanalysis can be optimized. This method enables us to see structures in ultra-high resolution which are not evident using conventional SEM or ESEM.

3. Results and Discussion

3.1. Hydration process of UHPC during early hydration period

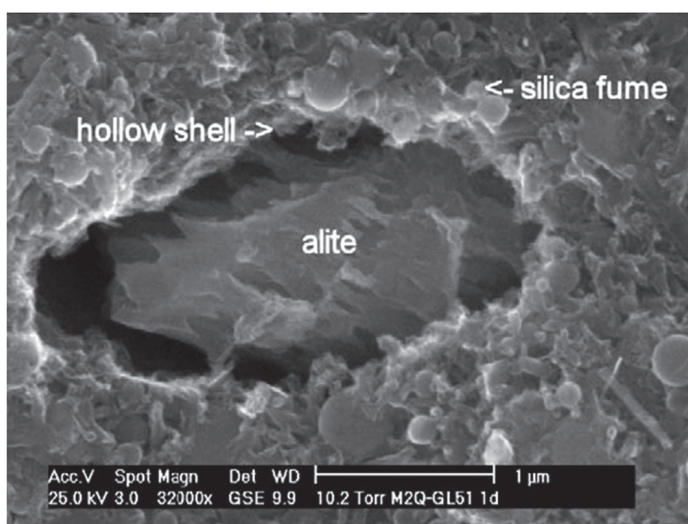
The aspect of extremely dense microstructures is particularly important in the investigation of UHPC by means of electron microscopy. The UHPC mixtures were optimized as to their grading. They have - when used with superplasticizers - a very low w/c



Rys. 3. Mikroskop ze zmienną próżnią, czas hydratacji 18 h; pręcikowa faza C-S-H (długość do 200 nm, pustki po rozpuszczeniu (strzałki) powierzchni ziarn albitu)

Fig. 3. ESEM WET-mode (30 kV), hydration time 18 hours: tapered C-S-H phases (length up to 200 nm) and dissolution cavities (arrows) on the surface of an alite grain

Mają one również – w przypadku stosowania superplastyfikatorów – bardzo mały w/c (około 0,22), ze względu na ograniczoną przestrzeń w bardzo zwartej mieszance panują utrudnione warunki wzrostu powstających produktów hydratacji. Rysunki 2-4 są obrazami mieszanki M2Q po 8, 18 i 24 godzinach hydratacji uzyskanymi pod mikroskopem elektronowym, z zastosowaniem pary wodnej. Ta seria obserwacji dotyczy próbek zaczynu w początkowym okresie hydratacji (dojrzwianie w 20°C i 95% WW, odkrywano kolejne warstwy na powierzchni preparatu za pomocą mikromanipulatora w komorze mikroskopu). Następnie z postępowaniem hydratacji uzyskiwano obrazy świeżych przełamów. Aż do ośmiu godzin hydratacji i nieco dłużej w mikrostrukturze zaczynu UBWW dominują kuliste cząstki popiołu lotnego (rysunek 2). Pomiędzy kuleczkami popiołu lotnego widoczne są pojedyncze krótkie kryształy ettringitu o pokroju pryzmatycznym i długości do 400 nm. W przeciętnych warunkach hydratacji (w/c = 0,4) osiągają one długość do 3 µm. Aż do tego czasu hydratacja alitu jest opóźniona przez superplastyfikator w związku z czym nie występuje faza C-S-H. Badania Sowoidnicza (16) pokazały, że te superplastyfikatory oddziałują wyraźnie na zarodnikowanie i wzrost osobników fazy C-S-H. Występowanie fazy C-S-H stwierdzono dopiero po 15 godzinach hydratacji (17). Po 18 godzinach hydratacji osobniki fazy C-S-H osiągają długość sięgającą do 200 nm (patrz rysunek 3). Ponadto stwierdzono, że cząstki pyłów krzemionkowych stanowią centra zarodnikowania i krystalizacji fazy C-S-H. Krystalizacja i dalszy wzrost włóknistej fazy C-S-H powoduje zagęszczenie mikrostruktury (rysunek 4). W pojedynczych miejscach powstają w matrycy zaczynu pustki otoczone powłóczką, które powstały w wyniku częściowego lub całkowitego rozpuszczenia cząstek alitu (o wielkości do 2 µm) (17). W dalszym rozwoju hydratacji te pustki nie zostają wypełnione produktami hydratacji lub rosnącymi kryształami. Nie można oszacować wpływu tych pustek otoczonych powłóczkami na wytrzymałość.



Rys. 4. Mikroskop ze zmienną próżnią, czas hydratacji 24 h; zagęszczenie matrycy UBWW, otoczka wokół pustki powstałej z częściowego rozpuszczenia ziarna albitu

Fig. 4. ESEM WET-mode (30 kV), hydration time 24 hours: densification of the UHPC matrix, hollow shell with partial dissolved alite grain

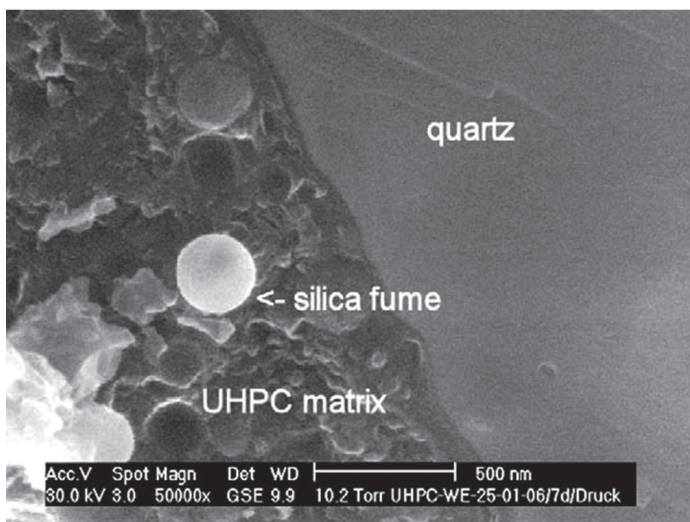
(approx. 0.22). Because of the spatial limitation caused by the dense mixture it comes to an extreme obstruction of growth of the hydration products being formed. Figures 2-4 are images of mixture M2Q after 8, 18 and 24 hours of hydration under usage of ESEM in WET-mode. The sequence was taken on pasty samples in the early hydration state (storage at 20 °C and 95 % RH, scratched by the micromanipulator in the ESEM sample chamber). Then, with the hydration proceeding, fresh fracture patterns were imaged. Up to a hydration time of eight hours and beyond, the microstructure of the UHPC reference mixture is dominated by spherical silica fume particles (Fig. 2). Between the silica fume spheres isolated ettringite crystals with a short prismatic habit (length up to 400 nm) are visible. Under "normal" cement hydration conditions (w/c = 0.4) a length of up to 3 µm is visible. Up to this time the hydration of the alite clinker phase is retarded by the superplasticizer, so that no C-S-H phases are observed. Investigations of Sowoidnic et al. (16) showed that the nucleation and growth of C-S-H phases is significantly affected by PCE superplasticizers. First C-S-H phases were detected at a hydration time of 15 hours (17). After 18 hours of hydration C-S-H phases having a length of up to 200 nm are visible (see Fig. 3). Furthermore it was observed, that silica fume particles provide nucleation- and crystallization sites for C-S-H phases. The crystallization and further growth of tapered C-S-H phases results in densification of the microstructure (Fig. 4). At individual spots hollow shells are formed in the binder paste matrix due to partial or completely dissolution of alite particles (up to 2 µm in size) (Fig. 4). These findings are supported by SEM images of polished microsections (17). In the further course of hydration these hollow shells are not filled by new hydration products or crystal growth. The effect of hollow shells on strength can not be estimated.

3.2. Microstructure development of M2Q

As the hydration progresses, the high packing density of the particles and tapered C-S-H phases leads to an extremely dense microstructure. After 7 days of hydration it is obvious in Figure 5 that the fracture pattern runs through the quartz grain as well as the UHPC matrix. It is clearly visible that at a high accelerating voltage (30 kV) - necessary in the ESEM-WET mode - certain structure components (mainly C-S-H phases, ettringite) cannot be imaged clearly. Therefore an ultra high resolution SEM (NanoSEM) was applied. At low accelerating voltages (1 to 5 kV) it becomes possible to image such extremely dense microstructures in detail at high resolution and without charge build-up artefacts. The microstructure of M2Q imaged by means of this ultra high resolution SEM is shown in Figures 6 and 7. In contrast to Figure 5 the hydration products (C-S-H phases, ettringite) in the microstructure are now clearly visible at high resolution (see Figure 7).

3.3. Effect of heat treatment on the microstructure

Another research topic of this study is the influence of different curing conditions (water storage, heat treatment at 90 °C) on the microstructure. It is assumed that additional C-S-H phases are formed by pozzolanic reaction of silica fume with calcium hydroxide. High temperatures accelerate this reaction strongly. By ultra high

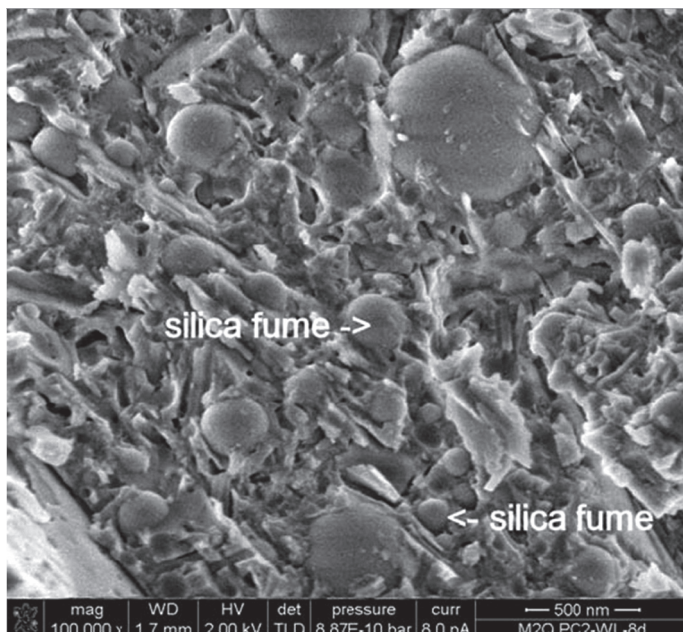


Rys. 5. Mikroskop ze zmienną próżnią, przełam, czas hydratacji 7 dni; przełam biegnie przez ziarno kwarcu i matrycę UBWW

Fig. 5. ESEM WET-mode (30 kV), fractured surface, hydration time 7 days, water storage: fractured pattern runs through quartz grain as well as UHPC matrix

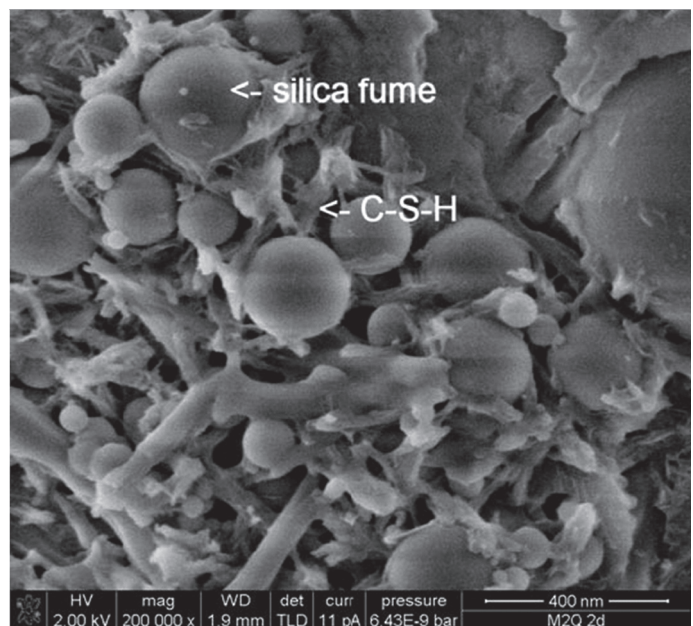
3.2. Rozwój mikrostruktury na M2Q

Wraz z postępowaniem hydratacji duża gęstość upakowania cząstek i włóknista faza C-S-H powodują powstanie bardzo zbitnej mikrostruktury. Widać wyraźnie (rysunek 5), że po siedmiu dniach hydratacji pęknięcia przebiegają poprzez ziarna kwarcu a także przez matrycę cementową w UBWW. Widać również, że wysokie napięcie przyspieszające (30 kV) – konieczne w metodzie elektronicznej mikroskopii skaningowej z zastosowaniem pary wodnej pod niskim ciśnieniem – niektóre składniki mikrostruktury (głównie



Rys. 7. Mikroskopia elektronowa o rozdzielczości nano, przełam, czas hydratacji 8 dni, dojrzewanie w wodzie; zbitna matryca M2Q, kuliste cząstki pyłów krzemionkowych o gładkiej powierzchni

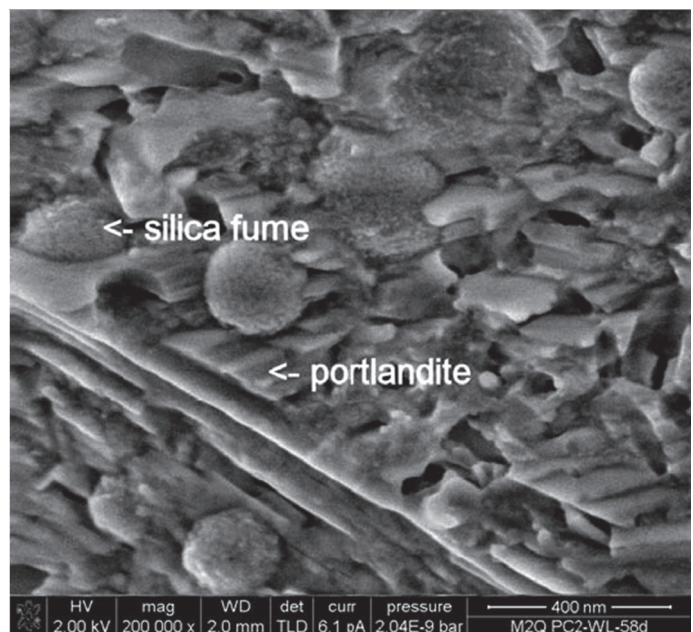
Fig. 7. NanoSEM (2 kV), fractured surface, hydration time 8 days, water storage: dense M2Q matrix with spherical silica fume (smooth surface)



Rys. 6. Mikroskopia skaningowa o rozdzielczości nano, powierzchnia przełamu, czas hydratacji 2 dni; zagęszczenie struktury w wyniku wzrostu C-S-H dobry kontrast pozwala na pokazanie mikrostruktury zbitnej

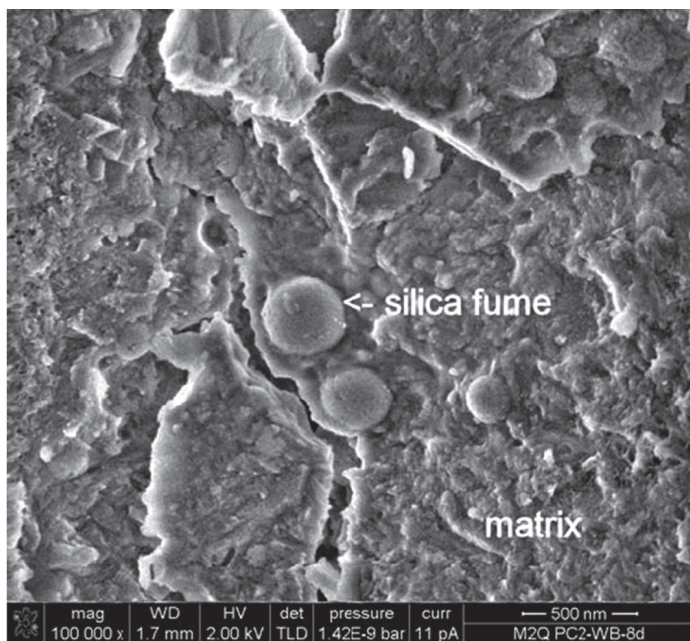
Fig. 6. NanoSEM (2 kV), fractured surface, hydration time 2 days: microstructure densification by C-S-H growth, by optimizing the contrast even very dense microstructures can be imaged in detail

resolution SEM the pozzolanic reaction of silica fume was imaged on mixture M2Q. In the early state (2 days) and after 8 days of hydration (water storage) silica particle surfaces are smooth and without any dissolution structures (Fig. 6 and 7). This indicates that the pozzolanic reaction is not significant. At an age of 58 days silica fume surfaces show minor dissolution structures (Fig. 8).



Rys. 8. Mikroskopia elektronowa o rozdzielczości nano, powierzchnia przełamu po 58 dniach hydratacji przechowywania w wodzie, kulki pyłów krzemionkowych z figurami rozpuszczania, portlandyt w matrycy

Fig. 8. NanoSEM (2 kV), fractured surface, hydration time 58 days, water storage: silica fume spheres with dissolution structures and portlandite in M2Q matrix



Rys. 9. Mikroskopia elektronowa z rozdzielczości nano, przełam, czas hydratacji 8 dni (w tym 2 dni obróbki cieplnej), matryca M2Q z rozpuszczonymi cząstkami pyłów krzemionkowych.

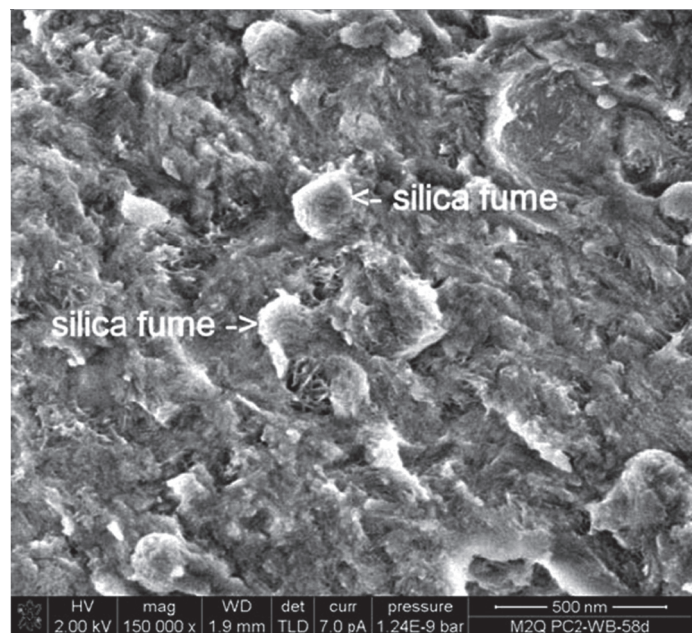
Fig. 9. NanoSEM (2 kV), fractured surface, hydration time 8 days, (incl. 2 days heat treatment): M2Q matrix with dissolved silica fume particles

C-S-H i ettringit) nie dają wyraźnego obrazu. W związku z zastosowaniem aparatu NanoSEM o wysokiej rozdzielczości.

Przy niskim napięciu przyspieszającym (1 do 5 kV) możliwa jest obserwacja szczegółów na obrazach nawet tak zbitą mikrostrukturę przy dużej rozdzielczości i bez efektów spowodowanych rosnącym ładunkiem. Obrazy mikrostruktur preparatów M2Q uzyskane za pomocą tego mikroskopu o wysokiej rozdzielczości pokazano na rysunkach 6 i 7. W przeciwieństwie do rysunku 5 produkty hydratacji (C-S-H i ettringit) tworzące mikrostrukturę są dobrze widoczne przy dużej rozdzielczości (patrz rysunek 7).

3.3. Wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę

Innym celem tych badań jest wyjaśnienie wpływu różnych warunków dojrzewania (w wodzie, obróbka termiczna w 90°C) na mikrostrukturę. Spodziewano się, że powstaną dodatkowe ilości fazy C-S-H w wyniku reakcji pucolanowej popiołu lotnego z wodorotlenkiem wapniowym. Wysoka temperatura przyspiesza znacznie tę reakcję. Za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego pokazano postęp tej reakcji w przypadku pyłu krzemionkowego w próbce betonu M2Q. W początkowym okresie (2 dni) i po 8 dniach hydratacji (dojrzewanie w wodzie) powierzchnie cząstek krzemionki są gładkie i bez żadnych śladów po procesie rozpuszczania (rysunki 6 i 7). Oznacza to, że udział reakcji pucolanowej jest znikomy. Po 58 dniach powierzchnie pyłu krzemionkowego wykazują niewielkie ślady rozpuszczania (rysunek 8). Te obrazy dowodzą, że w próbkach przechowywanych w wodzie reakcja pucolanowa zachodzi bardzo powoli. Potwierdzają to wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie (rysunek 1). Wytrzymałość na ściskanie przyrasta powoli z czasem hydratacji bowiem reakcja pucolanowa również przebiega powoli.



Rys. 10. Mikroskopia elektronowa o rozdzielczości nano, przełam, czas hydratacji 58 dni (w tym 2 dni obróbki cieplnej), zbita matryca UBWW z niecałkowicie rozpuszczonymi cząstkami krzemionki

Fig. 10. NanoSEM (2 kV), fractured surface, hydration time 58 days (incl. 2 days heat treatment): dense UHPC matrix with incomplete soluted silica particles

These images illustrate that in water stored samples the pozzolanic reaction proceeds very slowly. This confirms results of compressive strength (Fig.1). Compressive strength is increasing slowly with hydration time as pozzolanic reaction proceeds slowly. In Figures 9 and 10 the microstructure of M2Q samples under heat treatment is imaged at a hydration time of 8 and 58 days. The applied heat treatment considerably accelerated the pozzolanic reaction of silica fume. Silica fume particles show dissolved surfaces. It seems that between 8 and 58 days a continuous consumption of silica fume particles takes place. Although the pozzolanic reaction continues this does not result in increased compressive strength (Fig. 1). The decrease of strength at age of 28 days cannot be explained. Furthermore it is shown by ultra high resolution SEM that the microstructure of M2Q contains massive portlandite agglomerates. This is obvious in samples under water storage (Fig. 8) as well as under heat treatment (18). This indicates that despite silica fume and portlandite are present in the matrix the reaction of C-S-H is incomplete. It is assumed that the lack of hydration water due to the very low w/c is the reason for the incomplete reaction.

4. Conclusion

This study presented results on the hydration process during early hydration period, the formation of the microstructure and the effects of heat treatment on the development of the pozzolanic reaction of silica fume. Different high resolution SEM imaging techniques are necessary for the characterization of the hydration process and development of the microstructure in UHPC: ESEM in WET mode for the early hydration process, NanoSEM for the examination

Na rysunkach 9 i 10 pokazano mikrostrukturę próbek M2Q podanych obróbce cieplnej, po czasie hydratacji wynoszącej 8 i 58 dni. Zastosowana obróbka cieplna znacznie przyspieszyła reakcję pucolanową pyłu krzemionkowego. Na powierzchni cząstek pyłu krzemionkowego występują zmiany spowodowane rozpuszczeniem. Dowodzi to, że pomiędzy 8 a 58 dniem zachodzi ciągły proces ubytku cząstek pyłu krzemionkowego. Pomimo, że reakcja pucolanowa przebiega, nie powoduje to wzrostu wytrzymałości na ścislenie (rysunek 1). Nie można wyjaśnić spadku wytrzymałości po 28 dniach.

Ponadto za pomocą elektronicznej mikroskopii skaningowej o dużej rozdzielczości wykazano, że w mikrostrukturze M2Q występują masywne konglomeraty portlandytu. Zostało to stwierdzone w próbkach dojrzewających w wodzie (rysunek 8), jak również po obróbce cieplnej (18). Wykazuje to, że obok pyłu krzemionkowego także portlandyt występuje w matrycy, a reakcja powstawania C-S-H jest słabo zaawansowana. Można założyć, że brak wody związanej z bardzo małym stosunkiem w/c jest przyczyną wolnego postępu reakcji pucolanowej.

4. Wnioski

W referacie omówiono wyniki badań procesu hydratacji w początkowym jego okresie próbek UBWW, powstawanie jego mikrostruktury i wpływ obróbki cieplnej na rozwój reakcji pucolanowej pyłu krzemionkowego. Trzeba było zastosować różne techniki elektronicznej mikroskopii skaningowej o wysokiej rozdzielczości w celu scharakteryzowania procesu hydratacji i rozwoju mikrostruktury UBWW, a mianowicie EMS z komorą o niskiej próżni do badania początkowego okresu hydratacji, Nano-SEM do obserwacji niezwykle zbitej mikrostruktury i postępu reakcji pucolanowej pyłu krzemionkowego.

Stwierdzono znaczne opóźnienie procesu hydratacji spowodowane dużym dodatkiem superplastifikatora. Został także zakłócony wzrost kryształów ettringitu. Długość kryształów ettringitu jest mniejsza niż w przypadku hydratacji cementu w „zwykłych” warunkach. W początkowym okresie hydratacji ziarna klinkieru $\leq 2 \mu\text{m}$ ulegają częściowemu lub całkowitemu rozpuszczeniu, co powoduje powstanie pustek z otoczkami w mikrostrukturze. Wiązanie pomiędzy kruszywem a matrycą w UBWW jest bardzo mocne. Strefa przejściowa nie wykazuje występowania przerw pomiędzy tymi składnikami.

Reakcja pucolanowa pyłu krzemionkowego w przypadku małego w/c (0,22) zależy bardzo znacznie od warunków dojrzewania próbek. Obróbka cieplna przyspiesza hydratację cementu portlandzkiego i reakcję pucolanową. Reakcja pucolanowa jest jednak spowolniona przez zawartość wody wolnej, dostępnej dla reakcji hydratacji. Dzięki zastosowaniu NanoSEM o wysokiej zdolności rozdzielczej było możliwe pokazanie przemian powierzchni rozpuszczających się cząstek pyłu krzemionkowego spowodowanych reakcją pucolanową w UBWW.

of the extremely dense microstructure as well as the pozzolanic reaction of silica fume. A strong retardation of the hydration process caused by a high amount of superplasticizers can be observed. Furthermore the growth of ettringite is influenced. The length of the ettringite crystals is smaller than under “normal” cement hydration conditions. In the early state of hydration clinker grains $\leq 2 \mu\text{m}$ are often partially or completely dissolved, resulting in hollow shells in the microstructure. The bonding between aggregates and UHPC matrix is very strong. The interfacial region shows no gaps between these components. The pozzolanic reaction of silica fume at low w/c (0.22) is significantly influenced by storage conditions. Heat treatment accelerated the Portland cement hydration and pozzolanic reaction. The pozzolanic reaction is limited by the amount of free water, available for the hydration reaction. By application of an ultra high resolution SEM (NanoSEM) it was possible to image dissolution structures of silica fume particles caused by pozzolanic reaction in UHPC.

Acknowledgements

The authors would like to thank the German Research Foundation for the grants (MO1054/2-1, Mo10/542-2) within the framework of the priority program SPP 1182 “Sustainable Building with UHPC”.

References

1. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStB) (German Committee for Reinforced Concrete), Sachstandsbericht Ultrahochfester Beton (Progress Report Ultra-High Performance Concrete), No. 561, 2008, Beuth Verlag GmbH, Berlin, in German.
2. de Larrard, F.: Ultrafine Particles for the Making of Very High Strength Concretes, *Cement and Concrete Research*, 19, 1989, p. 161-172.
3. de Larrard, F., Sedran, T.: Optimization of Ultra-High Performance Concrete by the Use of a packing Model, *Cement and Concrete Research*, 24, 1994, p. 997-1009.
4. Cheyrezy, M., Maret, V., Frouin, L.: Microstructural Analysis of RPC (Reactive Powder Concrete), *Cement and Concrete Research*, 25, 1995, p. 1491-1500.
5. Fehling, E.; Schmidt, M.; Stürwald, S. (Editors.): *Proceedings 2nd Int. Symp. on Ultra High Performance Concrete*, Kassel, Germany, 2008.
6. Reda, M. M., Shrive, N. G., Gillott, J. E.: Microstructural investigations of innovative UHPC, *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, p. 323-329.
7. Dugat, J., Frouin, L., Clavaud, B.: RPC: Microstructure Analysis, *Proceedings 4th International Symposium on Utilization of HS/HPC*, Paris, 1996, p. 1351-1357.
8. Zanni, H., Cheyrezy, M., Maret, V., Philippot, S., Nieto, P.: Investigations of Hydration and Pozzolanic Reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) Using ²⁹Si NMR, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, p. 93-100.
9. Schachinger, I., Hilbig, H., Stengel, T.: Effect of Curing Temperature at an Early Age on the Longterm Strength Development of UHPC, *Proceedings 2nd Int. Symposium on UHPC*, (Ed. Fehling, E. et al.), Kassel, Germany, March 5-7 2008, p. 205-212.
10. Pfeifer, C., Möser, B., Stark, J.: Hydratation und Gefügeentwicklung von Ultrahochfestem Beton (Hydration and Microstructure Development of Ultra-High Performance Concrete), *Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie*, Siegen, Deutschland, 27-28.09.2007, Band 37, p. 45-54, in German.
11. Korpa, A., Kowald, T., Trettin, R.: Phase development in normal and ultra high performance cementitious systems by quantitative X-ray analysis and thermoanalytical methods, *Cement and Concrete Research*, 39, 2009, p. 69-76.

12. Fehling, E. et al: Entwicklung, Dauerhaftigkeit und Berechnung Ultrahochfester Betone (Development, Durability and Calculation of Ultra-High Performance Concrete), Research Report DFG FE 497/1-1, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 1, Universität Kassel, 2005, in German.
13. Möser, B., Stark, J.: High Resolution Imaging of WET Building Material Samples in their Natural State using Environmental Scanning Electron Microscope, 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, May 11-16 2003, CD-ROM.
14. Möser, B.: Progress in building materials analysis (Part 1), ZKG, Vol. 1, p. 54-62, 2010.
15. Möser, B.: Progress in building materials analysis (Part 2), ZKG, Vol. 2, p. 63-72, 2010.
16. Sowoidnich, T., Rößler, C.: The influence of superplasticizers on the dissolution of C_3S , Proceedings 9th Intern. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, Spain, 12-15 October 2009, p. 335-346.
17. Pfeifer, C., Möser, B., Stark, J.: Hydratation, Phasen- und Gefügeentwicklung von Ultrahochfesten Beton (Hydration, Phase- and Microstructure Development of Ultra-High Performance Concrete), 17th ibausil, Weimar, Germany, 23-26 September 2009, CD-ROM.
18. Weber, C.: Untersuchungen zur Wirkungsweise von latent hydraulischen und puzzolanischen Zusatzstoffen in UHPC, Diploma thesis, Weimar, 2009, in German