

**Prof. dr. inż. Danutė Vaičiukynienė¹, assoc. prof. dr. inż. Vitoldas Vaitkevičius²,
assoc. prof. dr. inż. Leonas Jakevičius², assoc. prof. dr. inż. Aras Kantautas³**

¹ Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

² Faculty of Fundamental Sciences, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

³ Faculty of Chemical Technology; Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

Wpływ ultradźwięków na proces hydratacji zaczynu cementowego z dodatkiem zeolitu

Effect of sonication on the compressive strength of Portland cement with zeolite addition

1. Wprowadzenie

W ostatnich dziesięcioleciach wzrosło zainteresowanie syntezą i zastosowaniem zeolitów. Zeolity tworzą się łatwo z uwagi na specyficzne właściwości ich struktury. Naturalne i syntetyczne zeolity stały się cennym składnikiem cementów (1-5) i bardzo zwiększyło się zapotrzebowanie na tego rodzaju materiały. Jedną z najważniejszych cech cementów zeolitowych są wysokie wytrzymałości. Jest kilka metod aby tę wytrzymałość jeszcze zwiększyć. Można to osiągnąć poprzez poddawanie materiału działaniu ultradźwięków.

Jest sporo prac, w których przedstawiono pozytywny wpływ ultradźwięków na proces hydratacji. Rößler i wsp. (6, 7) wykazali, że krótkotrwałe (około 60s) oddziaływanie ultradźwięków na zaczyn sporządzony z cementu portlandzkiego bardzo wspomaga proces twardnienia i zwiększa wytrzymałość wczesną. Według obliczeń autorów pochłanianie energii podczas obróbki ultradźwiękami można oszacować na około 10 kWh/m³ zaczynu. Tak więc, posługując się tą metodą należy, przed sporządzeniem mieszanki betonowej czy zaprawy, poddać zaczyn cementowy działaniu ultradźwięków, a następnie wprowadzić do zaczynu kruszywo.

Obróbkę ultradźwiękami stosowano również podczas syntezy naturalnych i sztucznych pucolan o specyficznej strukturze. Tę metodę, określaną jako sonochemiczną, rozwinięto w pierwszym rzędzie w celu modyfikacji nanostruktury pucolany naturalnej. Porównywano skład chemiczny, stopień skryształizowania, morfologię i reaktywność pucolan naturalnych przed i po obróbce ultradźwiękami. Nanocząstki naturalnych pucolan wykazywały, w odpowiednich warunkach, znacznie lepszą aktywność niż pucolany naturalne w stanie surowym. Cementy z dodatkiem nanocząstek pucolan naturalnych również wykazywały wyższą wytrzymałość (8).

1. Introduction

During the past decades there has been the growing interest in the synthesis and use of zeolitic materials. Zeolites are relatively favourable for synthesis because of their structural features. Currently, natural and synthetic zeolites application in blended cements is of great interest (1-5). Therefore, the demand for such blended cement in the building industry is growing rapidly. Simultaneously the early strength is one of the most important properties of cement in several building technologies. There are some methods of this strength increasing and the ultrasonic treatment of cement paste is one of them.

There are several papers reporting the advantageous influence of ultrasonic radiation on cement hydration. Rößler C. et al. (6, 7) are stating that the short-term (about 60 sec) ultrasonic radiation of Portland cement paste is significantly accelerating the hardening process and increasing the early strength of the samples. The energy consumption of this treatment is according to the authors calculations about 10 kWh/m³ of cement paste. It is expensive but in some cases useful method to increase the early strength of cement paste. In order to produce concrete or mortar the cement paste must be previously treated with ultrasound, and then the aggregate must be mixed with this paste.

The sonochemical method was also developed and applied to synthesize nanoparticles of the natural and artificial pozzolanas. Chemical composition, crystallinity, morphology, and reactivity of the natural pozzolana samples were compared before and after the sonochemical process. The nanoparticles of natural pozzolanas have shown the higher reactivity in comparison with the natural pozzolana. The higher compressive strength was obtained when this natural nano-pozzolana was added to cement (8).

Obróbkę ultradźwiękami zastosowano również w celu deglomeracji zagęszczonego pyłu krzemionkowego (9). W wyniku tego procesu otrzymano materiał o dużym rozdrobnieniu, co poprawiło aktywność pucolanową i zwiększyło ilość wiązanego wodorotlenku wapnia. Osiągnięto również zwiększenie wytrzymałości zapraw z udziałem pyłu SiO₂ poddanego działaniu ultradźwięków.

Rodriguez i inni (10) stwierdzili, że obróbka ultradźwiękami zastosowana do zagęszczonego pyłu krzemionkowego przyczynia się do zwiększenia reaktywności poprzez działanie deglomeracyjne. Cząsteczki pyłu krzemionkowego zostały w ten sposób rozproszony równomiernie w zaczynie co spowodowało, że przereagowały z wodorotlenkiem wapnia z hydratyzującego zaczynu, z utworzeniem fazy C-S-H. Szczególnie wyraźny spadek zawartości wodorotlenku wapnia zaobserwowano po 28 dniach dojrzewania zaczynów z pyłem krzemionkowym aktywowanym ultradźwiękami.

Równomierne rozproszanie nanorurek węglowych w zaczynie jest koniecznością; w celu uzyskania odpowiedniej ich dyspersji zaadaptowano obróbkę ultradźwiękami przed wprowadzeniem do zaczynu (11). Inną metodą homogenicznego rozproszania nanorurek w zaczynie stało się równoczesne poddawanie działaniu ultradźwięków mieszaniny cementu portlandzkiego i nanorurek (12, 13).

Kawashima i inni przedstawili porównanie właściwości zaczynów cementowych z dodatkiem CaCO₃ o nanometrycznym rozdrobnieniu, aby ustalić efekt obróbki ultradźwiękami w odniesieniu do materiału kontrolnego otrzymanego przez wymieszanie cementu i dodatku. Badano szybkość hydratacji, czas wiązania, wytrzymałość wczesną. Badano też, w celach porównawczych, zaczyny cementowe z dodatkiem popiołu lotnego. We wszystkich przypadkach stwierdzano, że działanie ultradźwięków modyfikowało efekt nano CaCO₃. Ten sposób aktywacji wdrożono więc z sukcesem w celu poprawy właściwości mechanicznych kompozytów cementowych (14).

Badano również wpływ nanokrzemionki (NS) na czas wiązania oraz wytrzymałość wczesną zapraw i betonów o dużej zawartości żużla. Wyniki wykazują, że niewielki dodatek nanokrzemionki skraca czas wiązania i zwiększa wytrzymałość po 3 i 7 dniach twardnienia. Wytrzymałości wczesne zapraw żużlowych wzrastały generalnie wtedy, gdy materiał nie zawierał inkluzji w postaci skupień zaglomerowanej krzemionki. Poddanie zawiesiny nanokrzemionki w wodzie działaniu ultradźwięków byłoby prawdopodobnie o wiele lepszą metodą dyspersji tego dodatku niż jedynie mechaniczne wymieszanie składników (15).

Aktywacja ultradźwiękami może być również zastosowana zamiast syntezy w warunkach hydrotermalnych. Rodrigues (16) opisuje wykorzystanie tej metody przy wytwarzaniu cementu belitowego z łusek ryżowych. W przeciwieństwie do opisywanych wcześniej metod zastąpienie syntezy w warunkach hydrotermalnych sposobem ten okazał się równie skuteczny, a tańszy (16).

A sonication was applied for the agglomerates dispersion of the densified silica fume (9). The sonication effect on densified silica fume was to produce the higher content of very fine particles, improving the pozzolanic properties of silica fume and increasing the reaction rate with calcium hydroxide. This behaviour also enables to achieve a higher mechanical strength of the mortars produced with sonicated silica fume.

E. D. Rodríguez et al. (10) found that the sonication treatment of densified silica fume is increasing its reactivity by the deagglomeration mechanism. Silica fume particles became uniformly dispersed in cement paste, increasing its reactivity with calcium hydroxide and accelerating the C-S-H phase formation. An important decrease in calcium hydroxide content was observed after 28 days of curing, when cement pastes were prepared using the sonicated silica fume.

Uniform dispersion of carbon nanotubes is mandatory, and a sonication technique is used for this purpose (11). Another method used for dispersion of carbon nanotubes (12, 13) is based on the sonication of ordinary Portland cement and carbon nanotubes, simultaneously.

S. Kawashima et al. (14) have reported that the effect of sonication versus blending of the nano-CaCO₃ on the hydration rate, setting time, and early compressive strength gain were compared in the case of Portland cement and fly ash-cement pastes. In these cases sonication enhanced the effect of the nano-CaCO₃. This method has been successfully implemented to improve the mechanical properties of cement composites (14).

The effects of nano-silica (NS) on setting time and early strength of high volume slag mortars and concretes have been experimentally studied. The results have shown that the incorporation of a small amount of NS is reducing setting time, and increasing compressive strength after 3 and 7 days. Ultra-sonication of the mixture of nano-silica with water is probably the better method for proper dispersion of nano-silica than mechanical mixing method (15).

The sonication treatment can be also used instead of hydrothermal synthesis. F. A. Rodrigues (16) describes a method for the production of belite cement from rice hull ash. Opposite to the previous works, the hydrothermal treatment was replaced by sonication that is equally efficient, although much less expensive (16).

Cement composites with optimal concrete properties are required for modern construction. The important requirement is the high early strength coupled with adequate workability of the concrete mix.

There are many methods to increase the early strength: the usage of cement hydration accelerators, low water to cement ratio, high cement content in concrete and finally heat treatment are frequently used. Unfortunately, in some cases these methods may induce durability risks, (corrosion effects, delayed ettringite formation) if they are not properly applied.

In this research alternative method to enhance the early strength of cement composites was searched. The simple sonication me-

Betony (kompozyty cementowe) o optymalnych właściwościach są tworzywem bardzo pożądanym przez współczesne budownictwo. Bardzo ważne jest spełnienie wymagań odnośnie do szybkiego narastania wytrzymałości, w powiązaniu z odpowiednią urabialnością mieszanki betonowej.

Jest wiele metod przyspieszających hydratację tworzyw cementowych: zastosowanie pyłu krzemionkowego, popiołu lotnego, wypełniaczy, a nawet wykorzystanie chemicznych przyspieszaczy (np. CaCl_2). Niski współczynnik wodno – cementowy, duży udział cementu i obróbka termiczna pozwalają też osiągnąć dostateczny wzrost wytrzymałości we wczesnych etapach dojrzewania. Niestety, metody te niosą pewne ryzyko związane z trwałością materiału (korozja, opóźnione tworzenie się ettringitu), o ile nie są stosowane w sposób właściwy. Co więcej, obróbka termiczna nie zawsze jest do pogodzenia z racjami ekonomicznymi i ekologicznymi.

W prezentowanej pracy badano alternatywną metodę intensyfikacji narastania wytrzymałości we wczesnym stadium dojrzewania zaczynu cementowego. Zastosowano mianowicie metodę polegającą na poddawaniu działaniu ultradźwięków twardniejącego zaczynu cementowego, wzbogaconego dodatkiem zeolitu. Określenie wpływu ultradźwięków na właściwości zaczynu cementowo – zeolitowego przyjęto za cel badań.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

W pracy badano proces hydratacji i właściwości zaczynów zawierających dodatek syntetycznego, amorficznego zeolitu. Zaczyny te poddano działaniu ultradźwięków w celu przyspieszenia procesu hydratacji.

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM I 52,R o następującym składzie mineralnym: $\text{C}_3\text{S} = 51\%$; $\text{C}_2\text{S} = 19\%$; $\text{C}_4\text{AF} = 14\%$; $\text{C}_3\text{A} = 10\%$ oraz amorficzny, syntetyczny zeolit (ASZ) z wtrąceniami Ca^{2+} . Skład chemiczny tego zeolitu przedstawiał się następująco: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,3\%$; $\text{SiO}_2 = 48,4\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 5,4\%$; $\text{CaO} = 5,6\%$. Przygotowano mieszanki zawierające odpowiednio: 0%, 5%, 10%, i 15% zeolitu. Zaczyny, sporządzone przy stałym współczynniku wodno - cementowym wynoszącym 0,45, umieszczano w cylindrycznych pojemnikach o średnicy 90 mm i poddawano działaniu ultradźwięków w czasie 15 minut.

Zeolit syntetyzowano w roztworze zawierającym krzemian i glinian sodu. Żel utworzył się natychmiast po zmieszaniu składników, a następnie był poddany starzeniu w temperaturze pokojowej w czasie 72 h. Wymianę jonową przeprowadzono poprzez wprowadzenie do zawiesiny roztworu CaCl_2 . Produkt syntezy poddano następnie filtracji, suszeniu w temperaturze 60°C i przesiewaniu przez sito 0,5 mm. Rentgenograficznie stwierdzono, że otrzymany materiał jest prawie amorficzny i ma jedynie małą zawartość kalcytu.

Analiza metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (Fig. 1) potwierdziła występowanie charakterystycznych dla

thod of synthetic zeolite as supplementary cementitious material in hardened cement paste was used.

The aim of this paper was to explore the sonication effect on the properties of blended cement paste.

2. Materials and methods

2.1. Materials

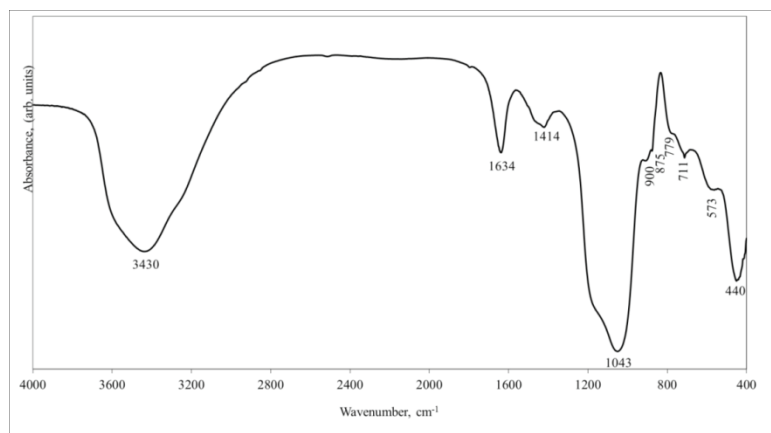
The properties and the hydration process of Portland cement pastes containing synthetic amorphous zeolite are investigated in this study. The Portland cement pastes with and without amorphous zeolite addition were subjected to ultrasonic treatment in order to increase the hydration rate of the binder.

The Portland cement CEM I 52.5 R (phase composition $\text{C}_3\text{S} = 51\%$; $\text{C}_2\text{S} = 19\%$; $\text{C}_4\text{AF} = 14\%$; $\text{C}_3\text{A} = 10\%$ according to Bogue) and amorphous synthetic zeolite (ASZ) with CaCl_2 solution addition are used in this study. Zeolite chemical composition was: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 23.3\%$; $\text{SiO}_2 = 48.4\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 5.4\%$; $\text{CaO} = 5.6\%$. This product had 0.62% of Cl ions which relates the CaCl_2 concentration of 0.98%. CaCl_2 concentration gradually decreases to 0.1% in the cement mix, giving the increase of cement. Different zeolite addition was used: 5%, 10%, and 15%. The water to cement ratio was constant ($\text{W/C} = 0.45$).

The prepared cement pastes were placed in 90 mm diameter cylindrical chamber, and treated with ultrasonic radiation for 15 min.

X-ray analysis has confirmed that zeolite was almost amorphous with very low content of calcite.

The FT-IR spectroscopic analysis of ASZ (Fig. 1) had shown that the typical absorption bands of Na-X zeolite dominate in the spectrum; they are the following: 1043 cm^{-1} , 900 cm^{-1} asymmetric stretching, 779 cm^{-1} , symmetric stretching, and 440 cm^{-1} Si(Al) – O deformation (17). The wide band $3100\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$ is caused by the symmetric and asymmetric stretching of the O-H vibrations of the water molecules. The band at approximately 1634 cm^{-1} is the deformation mode H-O-H of the absorbed and zeolite molecular



Rys. 1. Widmo FT-IR zeolitu, C - kalcyt

Fig. 1. FT-IR spectrum of amorphous synthetic zeolite (ASZ)

zeolitu typu Na-X pasm absorpcyjnych w zakresach odpowiednio 1043 cm⁻¹, 900 cm⁻¹ (drżania asymetryczne walencyjne), 779 cm⁻¹, 573 cm⁻¹ (drżania symetryczne walencyjne) i 440 cm⁻¹, jak również drgań deformacyjnych Si(Al) – O (17). Szerokie pasmo w zakresie 3100 cm⁻¹ – 3700 cm⁻¹ jest przypisywane symetrycznym i asymetrycznym drżaniom rozciągającym grup O-H w cząsteczkach wody. Pasmo 1634 cm⁻¹ jest przypisywane drżaniom deformacyjnym grup H-O-H w cząsteczkach wody zaabsorbowanej. Pasma w zakresie odpowiednio 1414 cm⁻¹, 875 i 711 cm⁻¹ są związane z obecnością anionu CO₃²⁻. Tak więc widmo FT-IR potwierdza utworzenie zeolitu typu Na-X jako dominującego produktu reakcji.

2.2. Metody badań

Promieniowanie ultradźwiękowe generowano przy pomocy przetwornika ultradźwięków o zakresie do 28 kHz, przy częstotliwości 100 Hz i mocy 60W.

Badanie rentgenograficzne wykonano dyfraktometrem DRON-6.

Widma w podczerwieni rejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR Perkin Elmer. Próbkę do analizy sporządzano z 1g naważek pastylkowanych z dodatkiem 200 mg KBr.

Badania termooanalityczne metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej sprzężonej z termogravimetrią przeprowadzono w celu oceny stabilności termicznej próbek i określenia jakie przemiany fazowe zachodzą w produktach hydratacji. Pomiary wykonano przy szybkości ogrzewania wynoszącej 15°C/min, w zakresie temperatur od 30°C do 1000°C w atmosferze powietrza. Wykorzystano w tym celu aparaturę firmy Netzsch STA 409 PC Luxx. Próbkę umieszczano w tygielkach ze stopu Pt-Rh w uchwytach ceramicznych.

Obserwacje mikrostruktury stwardniałych zaczynów prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego o wysokiej rozdzielczości FEI Quanta 200 FEG z działem emisyjnym Schottky'ego (FEG). Analizę chemiczną w mikroobszarach wykonano metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.

Wytrzymałość na ściskanie określano według normy EN 196-1.

Pomiary kalorymetryczne przeprowadzono za pomocą ośmiokanałowego zestawu kalorymetrycznego wyposażonego w system termopar i moduł akwizycji danych z wejściem USB.

3. Wyniki i dyskusja

Zbadano 6 spoiw cementowych z dodatkiem zeolitu, a ich skład podano w Tablicy 1.

Można zauważyć, że dodatek zeolitu wpływa na ciepło hydratacji zaczynu (Rys. 2).

Pomiary ciepła hydratacji wykazują, że największe ciepło osiągają zaczyny poddawane działaniu ultradźwięków (próbki 1u i 5u) w porównaniu z próbkami kontrolnymi (próbki 1 i 5). O skuteczności oddziaływania ultradźwięków świadczy obserwowany wzrost ciepła

water. The bands in the range of 1414 cm⁻¹, 875 and 711 cm⁻¹ are attributed to CO₃²⁻. Thus, IR spectrum confirms the Na-X zeolite is appeared in reaction products.

2.2. Methods

The ultrasonic radiation was generated using 28 kHz ultrasonic transducer, modulated by 100 Hz frequency of 60 W powers.

For XRD examination DRON-6 X-ray diffractometer equipped with Bragg-Brentano geometry using Ni-filtered Cu K α radiation and graphite monochromator was used.

IR spectra were recorded with Perkin Elmer FT-IR System spectrometer. For the IR analysis, 1 mg of the substance was mixed with 200 mg of KBr and compressed under vacuum.

Differential scanning calorimetry-DSC coupled with thermogravimetry-TG was applied with the heating rate of 15°C min⁻¹. The Netzsch instrument STA 409 PC Luxx were used.

The microstructure of hardened cement paste was studied under scanning electronic microscopy. A high resolution scanning electron microscope FEI Quanta 200 FEG with a Schottky field emission gun (FEG) was used. The microanalysis of zeolite were determined with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) with silicon type drift droplet detector (SD3).

The compressive strength of hardened cement paste was measured according to EN 196-1.

Cement heat of hydration was tested with calorimeter: 8-Channel USB K Type Thermocouple Data Acquisition Module.

3. Results and discussions

Six samples of cement paste with different zeolite addition were tested (Table 1).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANEK

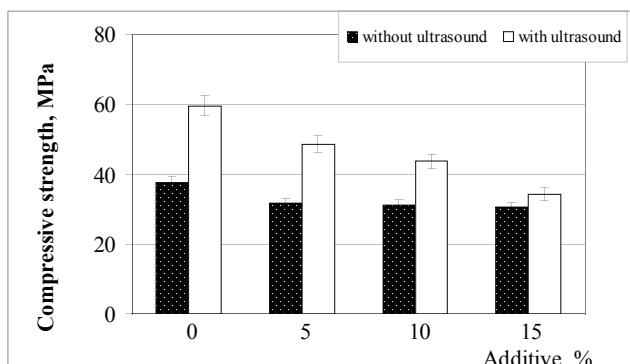
PASTE COMPOSITION

Oznaczenie serii Series	Skład/Mix detail		Obróbka ultradźwiękami Ultrasonic treatment
	Cement portlandzki Portland cement, %	Amorficzny syntetyczny zeolit Amorphous synthetic zeolite, %	
1	100	-	-
5	95	5	-
10	90	10	-
15	85	15	-
1u	100	-	+
5u	95	5	+
10u	90	10	+
15u	85	15	+

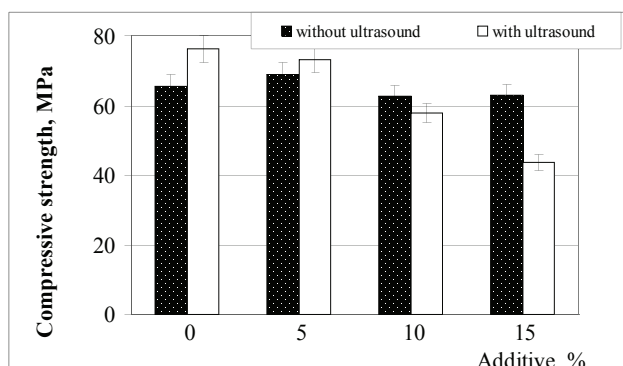
hydratacji. Tłumaczyć to można przyspieszeniem reakcji z wodą cementu, zarówno poprzez dodatek zeolitu, jak również poprzez oddziaływanie ultradźwięków (6, 7).

Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie po 3 dniach twardnienia była nieznacznie mniejsza (31 - 32 MPa) w przypadku próbek z cementu z dodatkiem amorficznego zeolitu (5 ÷ 15% masy cementu), w porównaniu do wytrzymałości próbek kontrolnych (38 MPa).

Podobne wyniki uzyskano w przypadku zaczynów poddawanych działaniu ultradźwięków: im więcej dodatku tym mniejsza wytrzymałość. Uzyskano jedynie zwiększenie wytrzymałości pod działaniem ultradźwięków we wszystkich próbkach w porównaniu z wytrzymałościami analogicznych próbek bez obróbki ultradźwiękami (Rys. 3. a). Wpływ ultradźwięków na wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach hydratacji nie był tak wyraźny (Rys. 3. b). Tak więc ten sposób aktywacji jest wskazany przede wszystkim w celu zwiększenia wytrzymałości w początkowej fazie twardnienia.



a



b

Rys. 3. Wpływ dodatku amorficznego zeolitu na wytrzymałość na ściskanie zaczynu; a) po 3 dniach, b) po 28 dniach twardnienia

Fig. 3. The influence of ASZ addition on compressive strength of hardened cement paste; a) after 3 days, b) after 28 days

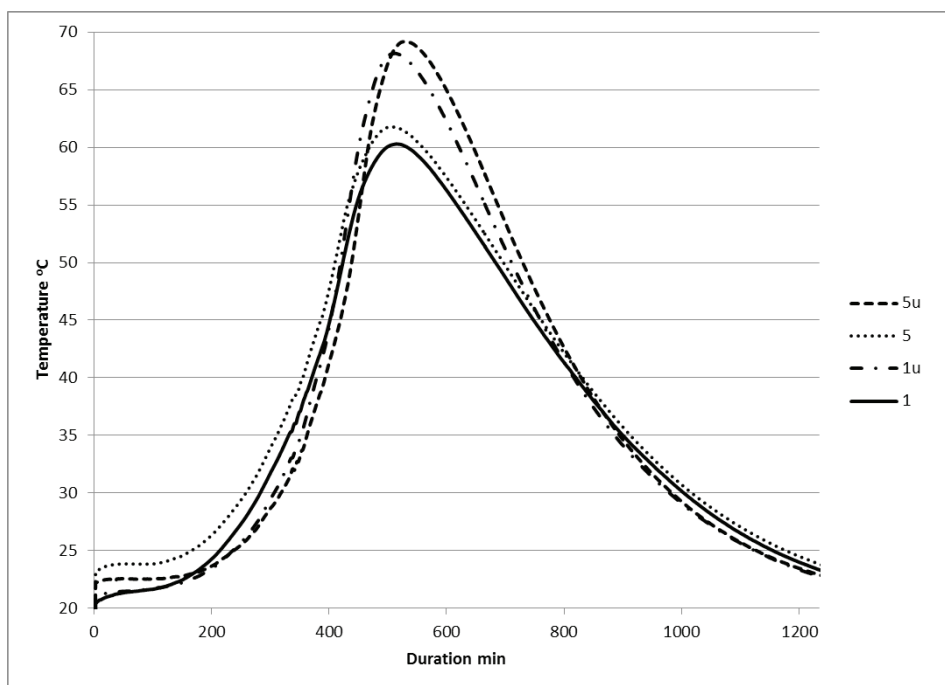


Fig. 2. Ciepło hydratacji zaczynu cementowego w funkcji zawartości dodatku amorficznego zeolitu. Zaczyn bez zeolitu (1, 1u) i z 5% dodatkiem zeolitu 5% (5, 5u); próbki 1, 5 – przed obróbką ultradźwiękami; próbki 1u, 5u – poddawane działaniu ultradźwięków w czasie 15 min (Tablica 1)

Fig. 2. Heat evolution of cement paste hydration. Cement paste without zeolite (1, 1u), and with 5% of ASZ (5, 5u); samples 1, 5 - without sonication, and samples 1u, 5u - after sonication for 15 min

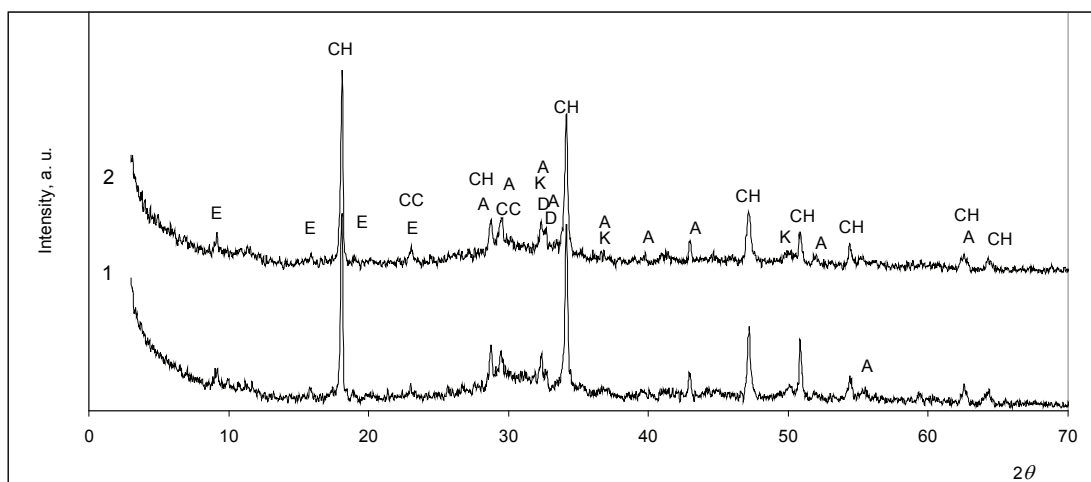
As it is seen in the Fig. 2 – the sonication affects strongly the binder hydration, increasing the heat evolved.

Particularly important is the increase of cement heat of hydration with ASZ addition after sonication, which is in accordance with other studies (6, 7).

However, the compressive strength was slightly lower (31 - 32 MPa) after 3 days of hardening in the case of ASZ addition in comparison with the control sample without additive, that had 38 MPa.

The strength of all samples after sonication treatment were higher than the untreated ones after 3 days of hardening, however, this effect was decreasing with the ASZ addition increase (Fig. 3a). This positive influence disappeared also after 28 days of hardening, but remained only in the case of the sample with the lowest ASZ addition (5%). It can be mention that this behaviour is typical for all accelerators. It must be the simultaneous effect of CaCl₂ addition to pozzolana but in this case the influence of pozzolana is well marked and the strength of the samples with this additive are higher than after 3 days, almost equal to control sample. Even in the case of 5% addition this effect is higher than that of control paste with and without sonication. It is also the behaviour of all mineral additives with good pozzolanic properties.

Thermal curves of hardened cement paste specimens containing 5% of ASZ without and with sonication after 28 days of hardening are presented in Fig. 5. The endothermic peak at the temperature range of 100°C to 200°C is linked with C-S-H decomposition



Rys. 4. Dyfraktogramy zaczynów cementowych z dodatkiem 5% amorficznego zeolitu po 28 dniach twardnienia. 1) bez obróbki ultradźwiękami (5), 2) poddawane działaniu ultradźwięków (5u). Oznaczenia: CH – portlandyt; A – alit; K – uwodniony krzemian wapnia; D - belit; E - ettringit; CC – kalcyt

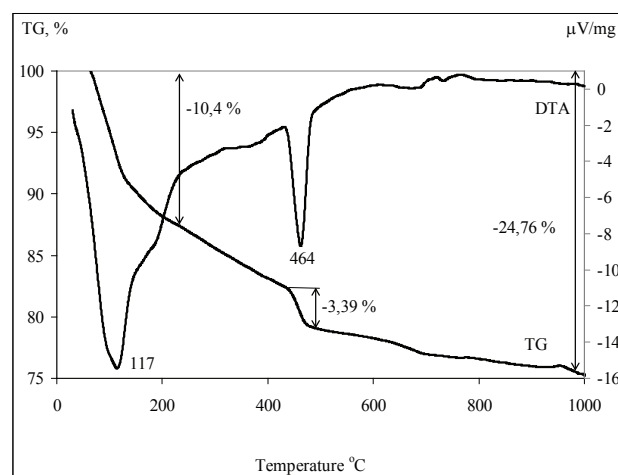
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of hardened cement paste after 28 days of hardening with 5% of ASZ, 1) without sonication (5), 2) with sonication (5u); CH – portlandite; A – alite; K – calcium silicate hydrate; D - belite; E - ettringite; CC – calcite

Próbki zaczynów cementowych z dodatkiem 5% amorficznego zeolitu po 28 dniach twardnienia bez obróbki ultradźwiękami i po działaniu ultradźwięków zbadano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Na krzywych termicznych (Rys. 5) widoczne są piki endotermiczne w zakresie temperatur od 100°C do 200°C wskazujące na dehydratację C-S-H i glinokrzemianów wapnia. Drugi pik endotermiczny w zakresie temperatur od 464°C do 470°C odpowiada rozkładowi $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Straty masy próbek poddanych działaniu ultradźwięków związane z dehydratacją $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmniejszyły się o około 3% po 28 dniach hydratacji w porównaniu z próbkami nie poddanymi działaniu ultradźwięków (3,4%). Zmniejszenie ilości portlandytu można przypisać reakcji pucolanowej, zwiększonej przez aktywację ultradźwiękami. Wynikiem tego procesu jest tworzenie się uwodnionych krzemianów i glinianów wapnia. Endotermiczny pik z maksimum w temperaturze 698°C wskazuje na rozkład CaCO_3 (18, 19).

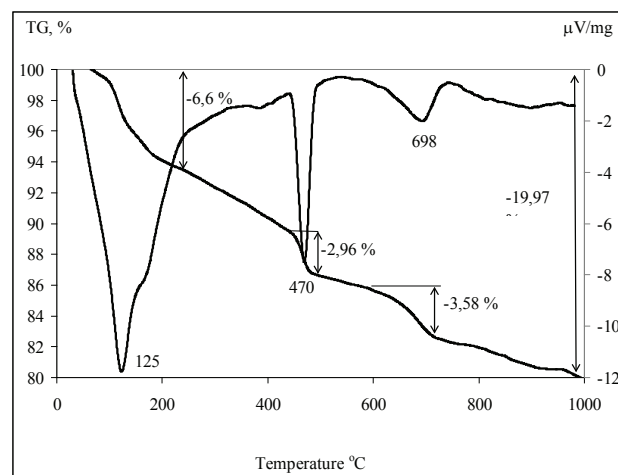
Powyższe dane potwierdzają tezę o przyspieszeniu reakcji pucolanowej pod wpływem ultradźwięków, z utworzeniem wtórnych uwodnionych krzemianów wapnia i uwodnionych glinianów wapnia.

Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym prowadzono w celu zbadania wpływu amorficznego zeolitu i oddziaływania ultradźwięków na mikrostrukturę zaczynów cementowych. Zarówno dodatek ASZ, jak i obróbka ultradźwiękami wywołały zmiany w mikrostrukturze zaczynów. Obrazy mikrostruktury pokazano na Rys. 6. Rys. 6. a przedstawia typową mikrostrukturę zaczynu. Można zauważyć skupienia heksagonalnych płytek $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jak również włókniste cząstki fazy C-S-H.

Mikrostruktura zaczynów z dodatkiem amorficznego zeolitu jest bardziej zwarta w porównaniu z mikrostrukturą zaczynów bez dodatku. Wyjaśnić to można tworzeniem się dodatkowych krystalicznych i amorficznych produktów hydratacji. Powstała faza C-S-H ma postać igielkowatych kryształów, dobrze widocznych na obrazie mikroskopowym (Rys. 6. b, c i d). W próbkach poddawa-



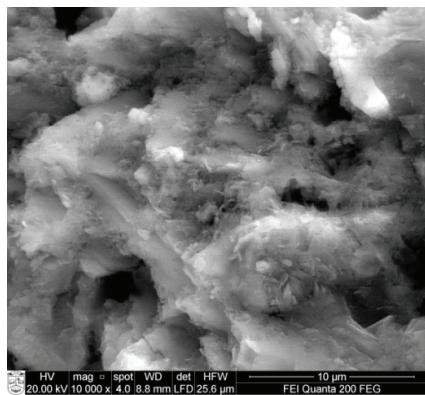
a



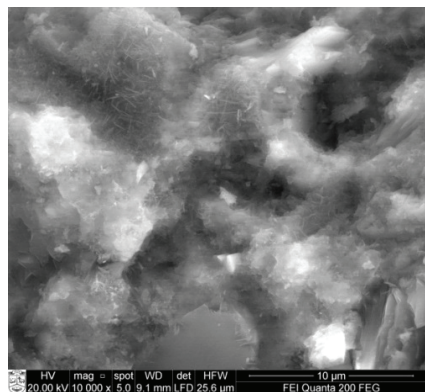
b

Rys. 5. Krzywe DTA zaczynów cementowych z dodatkiem 5% amorficznego zeolitu po 28 dniach twardnienia. a) bez obróbki ultradźwiękami (5), b) poddawane działaniu ultradźwięków (5u)

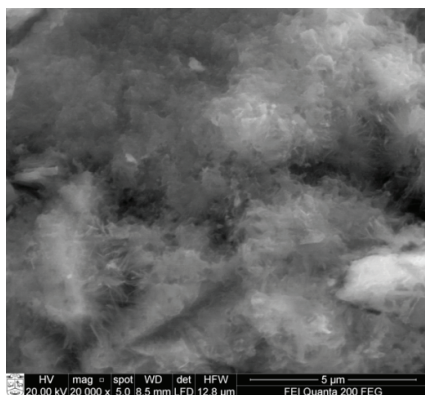
Fig. 5. DTA curves of hardened cement paste after 28 days containing 5% of ASZ additive. a) without sonication (5), b) with sonication (5u)



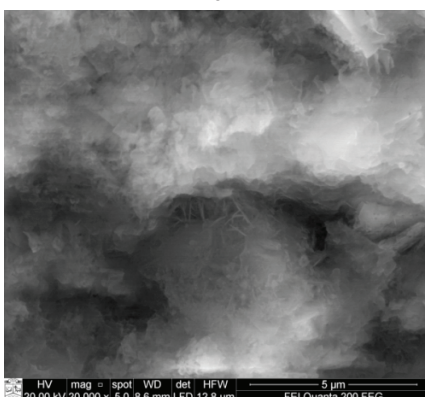
a



b



c



d

Rys. 6. Mikrostruktura stwardniałych zaczynów cementowych bez dodatku (a, b) i z dodatkiem 5% amorficznego zeolitu (c, d) po 28 dniach twardnienia: bez obróbki ultradźwiękami (a, c), poddanych działaniu ultradźwięków (b, d)

Fig. 6. Microstructure of hardened cement paste after 28 days of hardening: (a, b) without ASZ addition (1, 1u) and (c, d) with 5% of ASZ (5, 5u). Designation as in Fig. 4

and calcium aluminates of the series AFt and AFm. The second intensive endothermic peak at about 470°C means the dehydroxylation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This weight loss of the sonicated sample is lower of about 0.4% after 28 days of hydration, compared with the samples without sonication. This decrease of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content can be attributed to the increase of pozzolanic action, increased by the sonication of the samples. The endothermic peak at the temperature of 698°C is linked with the decomposition of CaCO_3 (18, 19). These data confirm that the sonication is increasing the reactivity of ASZ.

The ASZ addition as well as the sonication treatment were increasing the content of a C-S-H needles (Fig. 6) which is in agreement with Frías et al. (20) results.

4. Conclusions

Sonication, applied to the cement paste, is increasing significantly the compressive strength after 3 days of hardening, irrespectively of the ASZ addition. This treatment is not effective after 28 days of hardening, except for the samples without and with 5% addition of ASZ. The compressive strength of these samples is higher after sonication treatment.

DTA examination is proving that sonication is increasing the pozzolanic action of ASZ.

Due to the small amount of chloride ions (up 0.1%) in cement paste their accelerating influence is unimportant.

Literatura / References

1. C. Karakurt, İ.B. Topçu, Effect of blended cements with natural zeolite and industrial by-products on rebar corrosion and high temperature resistance of concrete, *Constr. Build. Mat.*, **26**, 906–911 (2012).
2. B. Uzal, L. Turanlı, Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure, *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 101–109 (2012).
3. C. Bilim, Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material, *Constr. Build. Mat.*, **25**, 3175–3180 (2011).
4. K. Juengsuwattanan, S. Seraphin, Effects of Zeolite A on the Microstructure and Strength Development of Blended Cement, *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, **24**, 94–98 (2010).
5. B. D. Ikotun, S. Ekolu, Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties, *Constr. Build. Mat.*, **24**, 749–757 (2010).
6. S. Peters, C. Rößler, H.-M. Ludwig, Power Ultrasound. Capability of application in mortar, in: *Proceedings of F. A. Finger-Institute for Building Science Materials & Weimar Bauhaus University International Conference on Building Materials IBAUSIL 18.*, Weimar, Germany, **Band 1**, 217–223 (2012).
7. C. Rößler, Einfluss von Power-Ultraschall auf das Fließ- und Erstarrungsverhalten von Zementsuspensionen, *Proceedings of F. A. Finger-Institute for Building Science Materials & Weimar Bauhaus University International Conference on Building Materials IBAUSIL 17.*, Weimar, Germany, **Band 1**, 259–264 (2009).

nych działaniu ultradźwięków jest większa zawartość igiełkowatych kryszalitów C-S-H, co jest zbieżne z wynikami opublikowanymi przez Frías i inni (20).

4. Wnioski

Poddanie świeżego zaczynu na działanie ultradźwięków ma duży wpływ na proces twardnienia, przyczyniając się do zwiększenia wytrzymałości wczesnej. Stosując różne metody badawcze wykazano, że w początkowym etapie hydratacji tworzą się dodatkowe ilości uwodnionych krzemianów wapnia, co przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie. Utworzona faza C-S-H ma postać drobnych, igiełkowatych kryształów.

Dodatek amorficznego zeolitu, połączony z obróbką ultradźwiękami na hydratyzującego zaczynu cementowego przyspiesza reakcje cementu portlandzkiego z wodą.

Bardzo małe zawartości CaCl_2 w zaczynie z cementów z dodatkiem ASZ (mniej niż 0,1%) nie mają wpływu na hydratację cementów.

8. A. Askarinejad, A. R. Pourkhorshidi, T. Parhizkar, Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 119–124 (2012).
9. D. Martinez-Velandia, J. Paya, J. Monzo, M. V. Borrachero, Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars, *Adv. Cem. Res.*, **23**, 23–31 (2011).
10. E. D. Rodríguez, L. Soriano, J. Payj, M. V. Borrachero, J. M. Monzó, Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment, *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, 1099–1107 (2012).
11. T. Manzur, N. Yazdani, Strength Enhancement of Cement Mortar with Carbon Nanotubes. *Transportation Research Record, Journal of the Transportation Research Board*, **21**, 102–108 (2010).
12. J. M. Makar, J. Margeson, J. Luh, Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications. *Proceedings of the 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications*, Vancouver, BC, Canada, 1–10 (2005).
13. J. M. Makar, G. W. Chan, Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1303–1310 (2009).
14. S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr, S. P. Shah, Modification of cement-based materials with nanoparticles, *Cem. Concr. Comp.*, in Press, Corrected Proof., (2012).
15. Z. Min-Hong, I. Jahidul, P. Sulapha, Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag, *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 650–662 (2012).
16. F. A. Rodrigues, Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 1525–1529 (2003).
17. D. Brek, *Zeolite molecular sieves (in Russian)*, Mir, Moscow 1976.
18. R. Kaminskas, The effect of pozzolana on the properties of the finest fraction of separated portland cement. Part II, *Ceramics-Silikáty*, **52**, 183–189, (2008).
19. M. S. Amin, S. A. Abo-El-Enein, A. Abdel Rahman, K.A. Alfalous, Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **107**, 1105–1115 (2012).
20. M. Frías, H. Savastano, E. Villar, M.I. Sánchez de Rojas, S. Santos, Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes, *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 1019–1023 (2012).