

Stefania Grzeszczyk¹, Aneta Matuszek-Chmurowska¹, Robert Černý², Eva Vejmelková²

¹ Politechnika Opolska, Wydział Budownictwa i Architektury, Opole, Polska

² Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Prague, Czech Republic

Mikrostruktura betonów z proszków reaktywnych

Microstructure of reactive powder concrete

1. Wprowadzenie

Rozwój technologii kompozytów cementowych w celu otrzymania materiałów o lepszych właściwościach, a przede wszystkim o większej wytrzymałości i trwałości związany jest z modyfikacją mikrostruktury tych materiałów, umożliwiającą zmniejszenie porowatości (1). Wzorem do naśladowania są materiały ceramiczne, w których uzyskuje się maksymalną gęstość i minimalną porowatość poprzez odpowiednie zabiegi technologiczne.

Modyfikacja mikrostruktury matrycy cementowej w celu zmniejszenia jej porowatości jest podstawą rozwoju technologii betonu wysoko wartościowego BWW. Wiąże się ona z dążeniem do maksymalnego upakowania cząstek w matrycy cementowej, a tym samym minimalnej objętości porów. Jednym z podejść do realizacji tego zagadnienia jest deflokulacja ziaren cementu w matrycy o małym w/c, za pomocą dodatku nowych superplastyfikatorów (2). Jednak metoda ta nie zapewnia uzyskania dostatecznej poprawy wytrzymałości na zginanie betonu, która osiąga maksymalnie 20 MPa (3). Pozostaje nadal duża porowatość makroskopowa związana z banieczkami powietrza powstającymi w wyniku mieszania oraz z niedostatecznym upakowaniem cząstek mieszanki betonowej.

Dalsze zwiększenie stopnia upakowania ziaren w kompozytach cementowych można uzyskać przez dodatek bardzo drobnych składników, na przykład pyłu krzemionkowego o średnicy cząstek około 0,1 μm , a także często stosowanych drobno zmielonych żużli

1. Introduction

The progress in cement composites technology, aimed in the production of materials showing improved properties, first of all higher strength and durability, is accomplished by the modification of microstructure toward the reduction of porosity (1). This can be related to the ceramic technologies leading to the manufacturing of the materials with maximum density at minimum porosity.

Modification of cement matrix microstructure in order to lower its porosity is a basic operation in the production of high performance concrete HPC. This can be achieved by maximum dense compaction of particles with simultaneous minimum pore volume. The de-flocculation of cement grains at low w/c ratio by use of new superplasticizers is among the ways to meet this requirement (2). However, this method does not ascertain fairly good flexural strength growth which attains 20 MPa maximum value (3). This is because of a high macroscopic pores ratio, being the effect of air bubbles introduced during mixing operation; the compaction of concrete mixture components is not satisfactory too.

Further increase of compaction of concrete mixture components can be caused by addition of very fine particles, for example silica fume with the grains diameter of about 0.1 μm , as well as finely ground blastfurnace slag or fly ash. They are distributed in the pores and between the cement grains; therefore the inter-particle distance is reduced (4-6). As it is commonly known, the porosity of

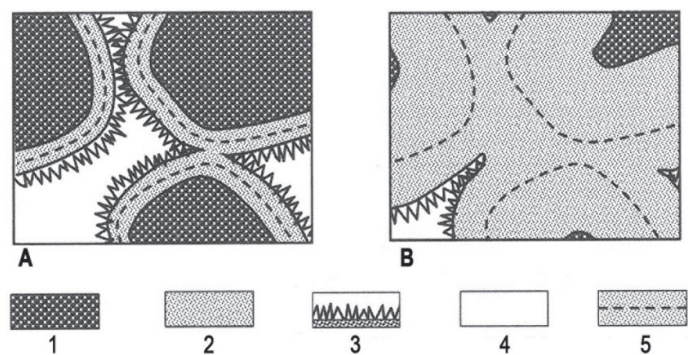
wielkopieczonych oraz popiołów lotnych. Lokują się one w porach, a także pomiędzy ziarnami cementu, zmniejszając odległości między cząstkami (4-6). Jak wiadomo pył krzemionkowy usuwa także porowatość strefy przejściowej matrycy cementowej z kruszywem (7). Zapewnienie równomiernej dyspersji małych cząstek w zaczynie cementowym wymaga zastosowania specjalnych technik mieszania składników. Jest to związane z dużą zawartością cementu przy równoczesnym bardzo małym stosunku w/c w zakresie od 0,18 do 0,22. W tych warunkach nie jest możliwa całkowita hydratacja cementu, która znajduje się w zakresie od około 35% do 50%. Ma to korzystny wpływ na wytrzymałość betonów z proszków reaktywnych (BPR), co podkreśla szczególnie Aitcin P.C. (8) w swoich monografiach. Niezhydratyzowane ziarna cementu są w większym stopniu pokryte zbitą warstwą C-S-H w postaci koloidalnego żelu o dużej powierzchni właściwej (3). Mniej zwarty żel C-S-H powstaje na granicy ziaren cementu z porami; ma to miejsce zawsze na początku hydratacji [rysunek 1] (8).

Betony z proszków reaktywnych [BPR] osiągają znaczną wytrzymałość na ściskanie dzięki jednorodnej mikrostrukturze o bardzo małej porowatości (wynoszącej na przykład 1,7%), w której sporadycznie występują pory o rozmiarach mikrometrycznych (9 -11).

Kompozyty cementowe z proszków reaktywnych zawierające bardzo drobne cząstki mogą osiągać wytrzymałość na ściskanie sięgającą nawet 150 MPa, natomiast w przypadku obróbki hydrotermalnej od 300 do 500 MPa. Aitcin (1) podaje, że w celu zapewnienia tak dużej wytrzymałości Richard usunął grube kruszywo pozostawiając jedynie piasek.

Pomimo osiągania przez BPR dużych wytrzymałości na ściskanie, ich wytrzymałość na zginanie i na rozciąganie nie jest zadowalająca. Dlatego też w latach dziewięćdziesiątych pojawiła się nowa klasa fibrobetonów wysokowartościowych o matrycy cementowej zbrojonej włóknami stalowymi, których zawartość jest znacznie większa niż w klasycznym fibrobetonie. Mają one zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne (11 -13). Bardzo dużą wytrzymałość tych kompozytów uzyskuje się poprzez zastąpienie gruboziarnistego kruszywa drobno zmielonym kwarcem o wielkości ziaren od 1 μm do 4 μm oraz piaskiem o ziarnach od 200 μm do 400 μm , a także stosowanie zwiększonej ilości cementu i włókien stalowych. Niezbędny jest również dodatek superplastyfikatora, zapewniający mały w/s w granicach 0,20-0,23 (14). Zawartość cementu zwykle wynosi około 900 kg/m^3 (15 - 17). Przy mniejszym dodatku cementu, betony z proszków reaktywnych mają mniejszą wytrzymałość (18).

Usunięcie kruszywa grubego oraz zastąpienie go piaskiem powoduje zmniejszenie wielkości mikropęknięć pochodzenia mechanicznego, termicznego i chemicznego, dzięki dobremu wiązaniu piasku z matrycą cementową. Ponadto poprawa zwięzłości betonu, w wyniku małego w/c oraz stosowania proszków o uzupełniającym składzie ziarnowym oraz pyłu krzemionkowego, eliminuje porowatość warstwy przejściowej ziaren piasku z zaczynem cementowym i zapewnia uzyskanie jednorodnej mikrostruktury o bardzo małej porowatości (14, 19). W konsekwencji trwałość



Rys. 1. Mikrostruktura zaczynu cementowego i jego zmiana w postępie hydratacji A \rightarrow B (8); 1. ziarno cementu, 2. C-S-H o dużej gęstości, 3. C-S-H o morfologii włóknistej, 4. Pory kapilarne, 5. Początkowe kontury ziaren cementu

Fig. 1. Microstructure of cement paste at early (A) and late (B) hydration time (8); 1. Cement grain, 2. C-S-H of high density, 3. C-S-H of fibrous morphology, 4. Capillary pores, 5. Initial cement grains boundaries

cement paste – aggregate interface is diminished in the presence of silica fume as well (7). The homogeneous dispersion of small particles in cement pastes is achieved by means of special mixing procedures, because of the high cement content and, simultaneously, very low w/c ratio from 0.18 to 0.22. Therefore the complete hydration of cement is not possible; the degree of hydration is in the range from 35% to 50%. P. C. Aitcin and S. Mindess (8) are of the opinion that the strength of RPC concrete becomes then higher because these unhydrated cement grains are covered with dense C-S-H gel of high specific surface (3). C-S-H gel of lower density is formed at early hydration time in the transition zone between cement grains and the pores [Fig. 1] (8).

Reactive powder concretes reveal high compressive strength due to the homogeneous microstructure with very low porosity – even 1.7%, with scarcely occurring pores of micrometric diameters (9 -11).

The compressive strength of RPC composites with very fine particles is as high as 150 MPa when they are matured at ambient condition and in the range from 300 to 500 MPa when they are subjected to the hydrothermal treatment. According to Aitcin (1) such a high compressive strength has been found for the material with sand only, after removal of coarse aggregate.

In spite of very high compressive strength, the bending and flexural strength of RPC is not satisfactory. Therefore in the nineties of 20th century the fiber reinforced RPC appeared; the steel fiber ratio was much higher than in ordinary fiber reinforced material. They reveal significantly better mechanical properties (11-13). Very higher strength is achieved by replacing coarse aggregate with ground quartz of grain size in the range from 1 μm to 4 μm and sand of grain size in the range from 200 μm to 400 μm , as well as by using higher amount of cement and steel fibers. The use of superplasticizer is necessary, to give low w/s in the range from 0.20 to 0.23 (14). The cement content is usually about 900 kg/m^3

betonów z proszków reaktywnych ulega zwiększeniu. Wzrost gęstości upakowania cząstek w BPR ma bezpośredni wpływ na małą porowatość związaną z tworzeniem się zwartej mikrostruktury hydratów i proszków (19, 20).

W celu lepszego poznania tego zagadnienia w pracy przeprowadzono badania mikrostruktury betonów z proszków reaktywnych.

2. Materiały

Do przygotowania betonu wykorzystano następujące składniki:

- cement portlandzki CEM I 52,5 R, o powierzchni właściwej 410 m²/kg, D₅₀ = 12,2 μm,
- pył krzemionkowy Silimic,
- mączkę kwarcową 0/0,2 mm, D₅₀ = 18,1 μm,
- piasek kwarcowy 0/0,5 mm, D₅₀ = 196 μm,
- włókna stalowe o długości 12 mm i średnicy 0,2 mm.

Dodatek superplastyfikatora polikarboksyłanowego wynosił 2,5% masy cementu.

Skład chemiczny cementu, mączki kwarcowej i piasku kwarcowego podano w tablicy 1. Zawartość SiO₂ w pyłe krzemionkowym Silimic jest większa od 90 % mas.

Skład ziarnowy cementu, mączki kwarcowej i piasku kwarcowego pokazano na rysunkach 2-4.

Optymalizację składu mieszanki betonowej, w celu zwiększenia stopnia upakowania ziaren, przeprowadzono w oparciu o krzywą Funka i Dingera (21). Skład mieszanki betonowej z proszków reaktywnych przedstawiono w tablicy 2.

3. Metody badań

Skład ziarnowy cementu, mączki kwarcowej, piasku kwarcowego i pyłu krzemionkowego określono za pomocą laserowego analizatora uziarnienia Mastersizer 3000 w zakresie 0,01-3500 μm.

Badania konsystencji BPR przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1015-3 „Metody badań zapraw do murów - Część 3: Określenie konsystencji świeżej zaprawy za pomocą stolika rozplywu”, na podstawie pomiaru średnicy rozplywu mieszanki.

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek betonu przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1015-11 „Metody badań zapraw do murów - Część 11: Określenie wytrzymałości na zginanie

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SKŁADNIKÓW BPR, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION OF RPC COMPONENTS, % BY MASS

Składnik / Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Cement	21,83	4,38	2,00	65,68	0,93	3,29	0,29	0,32
Mączka kwarcowa / Quartz powder	99,0	0,29	0,05	<0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1
Piasek kwarcowy Quartz sand	98,6	0,75	0,03	-	-	-	-	-

(15 - 17). At lower cement content the RPC shows lower strength (18). The removal and replacement of coarse aggregate by sand leads to the reduction of microcracks of mechanical, thermal and chemical origin due to the good adhesion between sand and cement paste. Moreover, at low w/c and in the presence of powder occurring as a finest additional fraction, together with silica fume, the sand – cement paste transition zone is eliminated. In such a way a homogeneous microstructure of very low porosity is produced (14, 19). As a consequence, the durability of reactive powder concrete increases. The increasing compactness of particles in RPC has a direct impact on low porosity of initial powder and hydrated material thus formed (19, 20).

In order for better study this problem in our work the microstructure of concretes produced with reactive powders was investigated.

2. Materials

The following components were used for concrete production:

- Portland cement CEM I 52.5 R, of Blaine specific surface 410 m²/kg, D₅₀ = 12.2 μm,
- silica fume Silimic,
- quartz powder 0/0.2 mm, D₅₀ = 18.1 μm,
- quartz sand 0/0.5 mm, D₅₀ = 196 μm,
- steel fibers of length 12 mm and diameter 0.2 mm.

The polycarboxylate superplasticizer was added as 2.5% by mass of cement.

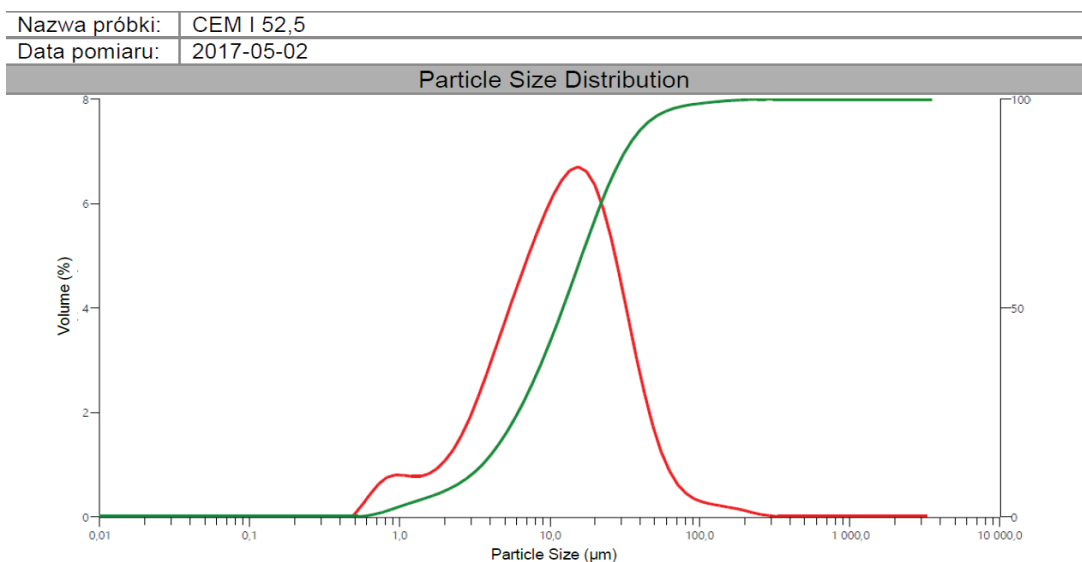
The chemical composition of cement, quartz powder and quartz sand is given in Table 1. The SiO₂ content in silica fume Silimic is higher than 90% by mass.

The grain size composition of cement, quartz powder and quartz sand is shown in Figs. 2-4.

The optimization of concrete mixture, in order to the compaction degree increase, was assured based on the Funk and Dinger curve (21). Composition of concrete mixture with reactive powder is given in Table 2.

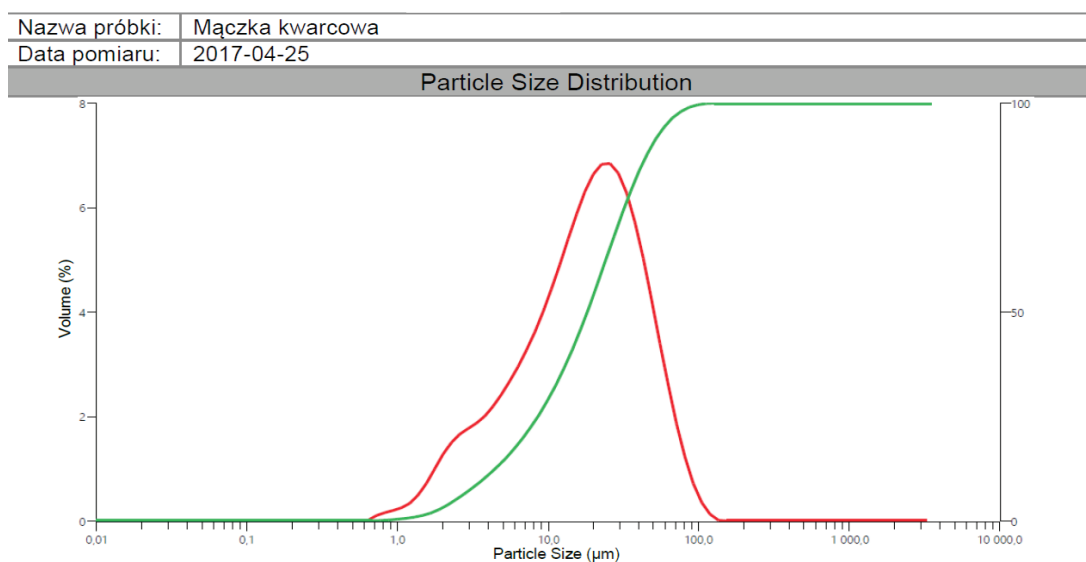
3. Methods

The grain size composition of cement, quartz powder, quartz sand and silica fume was determined using laser granulometer Mastersizer 3000 in the range 0.01-3500 μm.



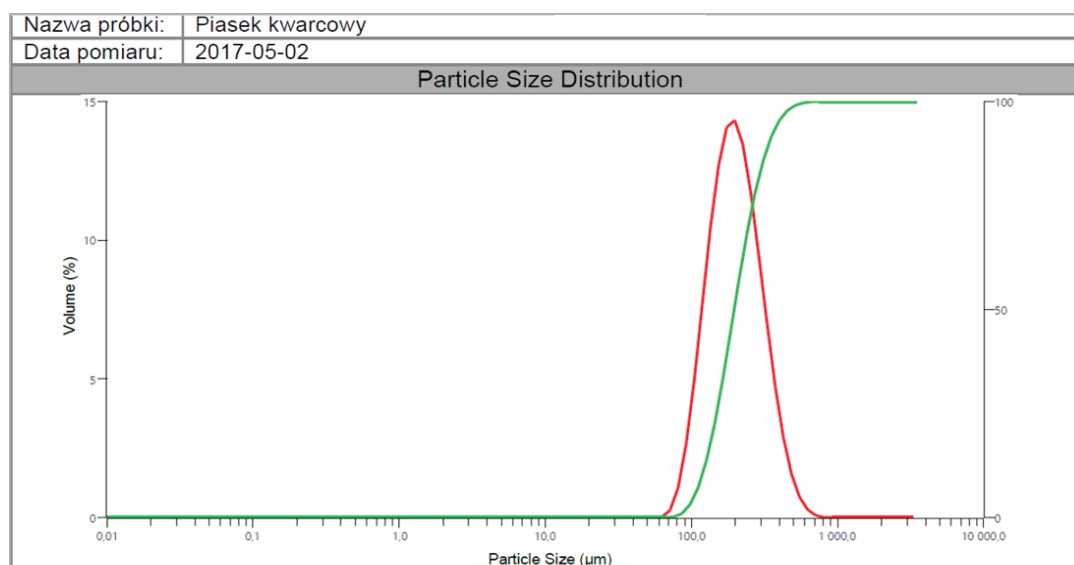
Rys. 2. Skład ziarnowy cementu

Fig. 2. Grain size composition of cement



Rys. 3. Skład ziarnowy mączki kwarcowej

Fig. 3. Grain size composition of quartz powder



Rys. 4. Skład ziarnowy piasku kwarcowego

Fig. 4. Grain size composition of quartz sand

i ściskanie stwardniałej zaprawy”. Do badań wykonano beleczki o wymiarach 40x40x160 mm. Po 24 godzinach przechowywania próbek w formach, w warunkach normalnych (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność powietrza $60 \pm 5\%$) próbki rozformowano zanurzając je w wodzie o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Po 2, 7 i 28 dniach wyjmowano je z wody i poddawano badaniom wytrzymałości.

Badanie odporności betonu na działanie mrozu w obecności soli odladzającej (3% NaCl) przeprowadzono zgodnie z normą PKN-CEN/TS 12390-9 „Badania betonu - Część 9: Oznaczenie odporności na zamrażanie i rozmrażanie w obecności soli odladzających - Złuszczenie”.

Badania rentgenograficzne próbek betonu przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim X'PertPro MPD Panalytical. Zastosowano promieniowanie CuK_α , a pomiarami objęto zakres kątowy $2\theta = 7^\circ\text{-}60^\circ$.

Badania mikrostruktury BPR wykonano za pomocą elektronicznej mikroskopii skaningowej, stosując mikroskop skaningowy NOVA NANO SEM 200. Próbki napyłano warstwą złota. W wybranych mikroobszarach wykonano mikroanalizy rentgenowskie.

Badania porowatości próbek betonów wykonano za pomocą porozymetru rtęciowego PoreMaster 60, w zakresie ciśnienia od 1 do 400 MPa. Wyniki badań przedstawiono w postaci objętościowego udziału wielkości porów oraz krzywych rozkładu wielkości porów w zakresie od $0,0035 \mu\text{m}$ do $1000 \mu\text{m}$.

4. Wyniki badań

4.1. Wyniki badań mieszanki betonowej i stwardniałego betonu

Wyniki badań konsystencji mieszanki betonowej z proszków reaktywnych metodą stolika rozplwy wykazały, że mieszanka betonowa utrzymuje płynność pozwalającą na jej układanie w ciągu jednej godziny. Średnica rozplwy po jednej godzinie wynosiła 250 mm.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie próbek betonu z proszków reaktywnych zamieszczono w tablicy 3.

Wytrzymałość na ściskanie betonu z proszków reaktywnych już po dwóch dniach dojrzewania osiągnęła 145 MPa, natomiast po

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE I ZGINANIE BPR, MPa

COMPRESSIVE AND FLEXURAL STRENGTH OF RPC, MPa

Wytrzymałość na ściskanie/Compressive strength				
24 h	2 dni/days	7 dni/days	14 dni/days	28 dni/days
96,1	145,4	167,5	184,6	198,3
Wytrzymałość na zginanie/Flexural strength				
36,2	48,7	50,8	51,9	52,6

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANKI BPR

COMPOSITION OF RPC MIXTURE

Składnik / Component	Udział masowy Mass ratio	Zawartość Content, kg/m ³
Cement	1,00	876
Pył krzemionkowy Silica fume	0,20	175
Mączka kwarcowa Quartz powder	0,12	105
Piasek kwarcowy Quartz sand	1,03	902
Woda/Water	0,24	210
Włókna stalowe Steel fibers	0,27	236
Superplastyfikator Superplasticizer	0,025	22
w/c	0,24	0,24
w/s	0,20	0,20

The studies of RPC mixture consistency were performed according to the PN-EN 1015-3 standard: “Methods of test for mortar for masonry. Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)”.

The flexural and compressive strength were determined according to the PN-EN 1015-11 standard: “Methods of test for mortar for masonry. Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar”. The 40x40x160 mm bars were produced. After 24-hour storage of the moulds at standard conditions (temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, relative humidity $60 \pm 5\%$) the bars were demolded and immersed in water at temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$. The compressive strength tests were performed after 2, 7 and 28-days storage in water.

The freeze – thaw resistance of concrete in the presence of de-icers (3% NaCl) was determined according to the rules given in PKN-CEN/TS 12390-9 document: “Testing hardened concrete - Part 9: Freeze-thaw resistance - Scaling”.

The XRD studies of concrete samples were done with X'PertPro MPD Panalytical diffractometer, applying the CuK_α radiation, in the range $2\theta = 7^\circ\text{-}60^\circ$.

The microstructure of RPC samples was examined under the scanning electron microscope NOVA NANO SEM 200. The specimens for observation were covered with gold. In some selected areas the microanalysis by EDS technique were taken.

The porosity of concrete samples was measured using the mercury PoreMaster 60 porosimeter under the pressure in the range from 1 to 400 MPa. The results are presented as percentage of particular pores ratio and as a plot showing the pore size distribution in the range from $0.0035 \mu\text{m}$ to $1000 \mu\text{m}$.

28 dniach około 200 MPa. Także wytrzymałość na zginanie była bardzo dobra i po 28 dniach przekraczała 50 MPa.

Wyniki badań odporności betonu z proszków reaktywnych na działanie mrozu i środków odladzających, przeprowadzone według normy PKN-CEN/TS 12390-9, wykazały bardzo dużą odporność na działanie tych czynników. Masa złuszczeń próbki betonu po 56 cyklach wynosiła zaledwie 0,0007 kg/m². Pozwala to na ocenę mrozoodporności betonu jako „bardzo dobrą”, według kryteriów przyjętych przez tę normę.

4.2. Jakościowy skład fazowy betonu z proszków reaktywnych

Wyniki badań rentgenograficznych próbek betonu z proszków reaktywnych dojrzewających przez 2; 7 i 28 dni przedstawiono na rysunkach 5-7.

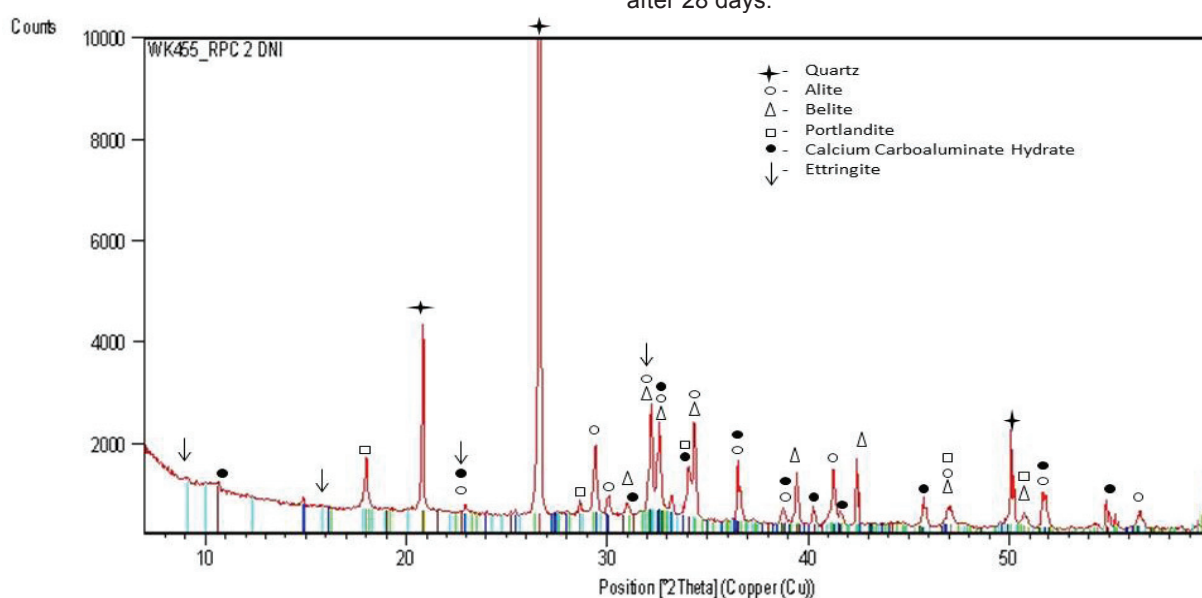
4. Results

4.1. Studies of concrete mixture and of hardened concrete

The measurements of the consistency of reactive powder concrete mixtures with the flow table revealed that it was possible to operate with these samples during an hour after mixing, because of their fairly good fluidity of materials. The flow diameter after one hour was 250 mm.

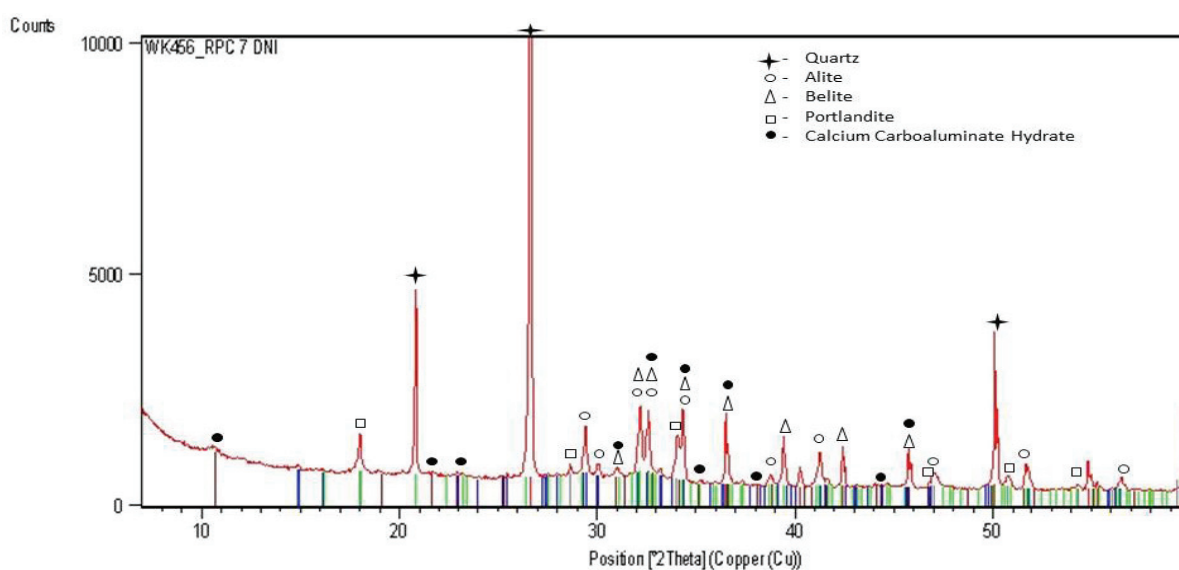
The compressive and flexural strength results of the RPC samples are given in Table 3.

The compressive strength results of RPC after 2-days curing were 145 MPa and after 28 days the 200 MPa was attained. The flexural strength was also substantially high and exceeds 50 MPa after 28 days.



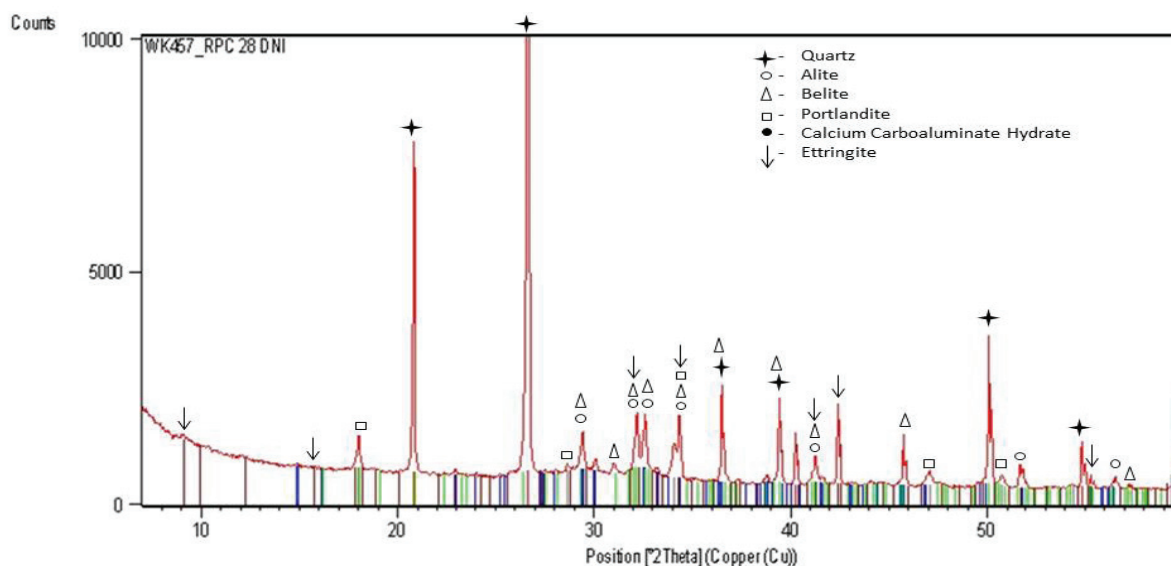
Rys. 5. Dyfraktogram próbki BPR po 2 dniach dojrzewania

Fig. 5. XRD of RPC sample after 2-days of curing



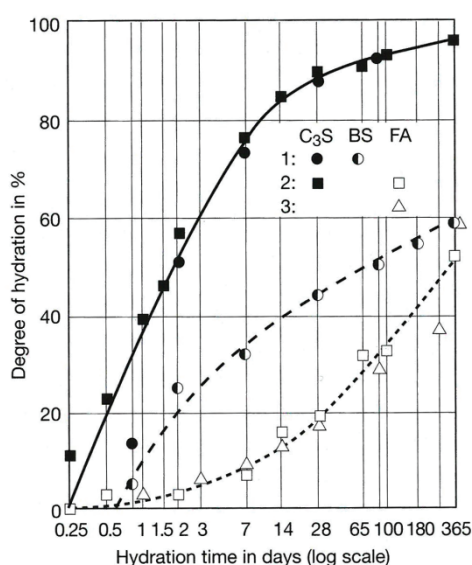
Rys. 6. Dyfraktogram próbki BPR po 7 dniach dojrzewania

Fig. 6. XRD of RPC sample after 7-days of curing



Rys. 7. Dyfraktogram próbki BPR po 28 dniach dojrzewania

Fig. 7. XRD of RPC sample after 28-days of curing



Rys. 8. Stopień hydratacji alitu w zaczynach cementowych: C₃S – CEM I, BS w cemencie z dodatkiem żużla, FA z popiołem (22)

Fig. 8. Degree of alite hydration in cement pastes: C₃S – CEM I, BS – cement with slag addition, FA – cement paste with fly ash addition (22)

W związku z bardzo małym stosunkiem w/c refleksy alitu utrzymują się do 28 dni dojrzewania próbek. Natomiast refleksy portlandytu mają największą intensywność po 2 dniach i maleją stopniowo w okresie do 28 dni. Po 2 i 7 dniach dojrzewania próbek występują także refleksy uwodnionego węglanoglinianu wapnia C₄A·½CO₃·12H₂O o bardzo małej intensywności, który z reguły bardzo szybko powstaje w zaczynie niedostatecznie zabezpieczonym przed dostępem powietrza. W próbkach BPR po 2 i 28 dniach występują również refleksy ettringitu o bardzo małej intensywności.

Wyniki obserwacji mikrostruktury betonów z proszków reaktywnych pod mikroskopem skaningowym po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania przedstawiono na rysunkach 9 – 19.

The significantly high freeze – thaw resistance and scaling resistance of reactive powder concrete, determined according to the PKN-CEN/TS 12390-9 standard, was proved as well. The mass of surface scaling material after 56 freezing and thawing cycles was only 0.0007 kg/m². Therefore the freeze – thaw resistance of these concretes can be classified as „very good”, following the criteria given in the standard.

4.2. Qualificative phase composition of reactive powder concretes

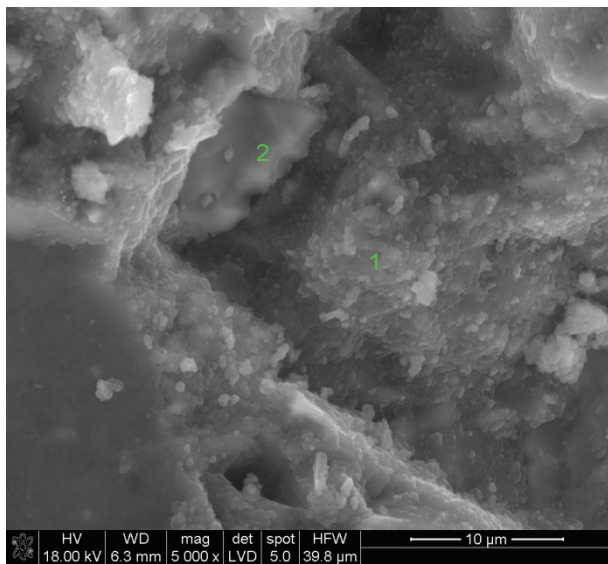
The results of XRD studies for the RPC samples cured 2, 7 and 28 days are shown in Figs. 5-7.

As a consequence of very low w/c the peaks of alite phase are detectable after 28-day curing. On the other side the peaks of portlandite show the highest intensity after 2 days and decrease steadily up to 28 days. After 2 and 7 days the weak peaks of hydrated calcium carboaluminate C₄A·½CO₃·12H₂O can be found. This phase is formed in the paste exposed to air. After 2 and 28 days the weak ettringite peaks are visible.

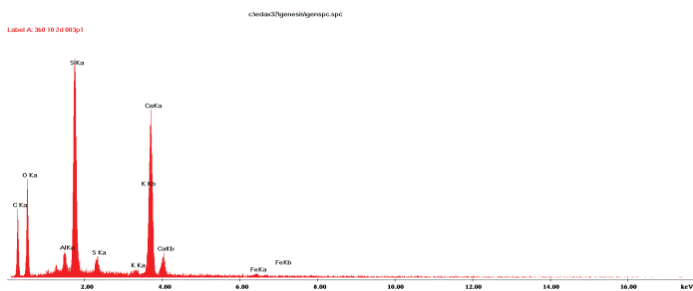
The results of RPC samples microstructure observation under the scanning electron microscope after 2, 7 and 28–days curing are shown in Figs. 9 – 10.

C-S-H formed on the surface of cement grains is visible. However, there is no dense, continuous layer of this product, because the degree of alite hydration after 2 days is only about 50% and after 7 days – about 75% respectively [Fig. 8] (22). Simultaneously the CaO/SiO₂ ratio is variable in a wide range, as it results from the EDS analysis. The nano-mixture with crypto-crystalline AFm occurs, as it is visible in Fig. 9.1.

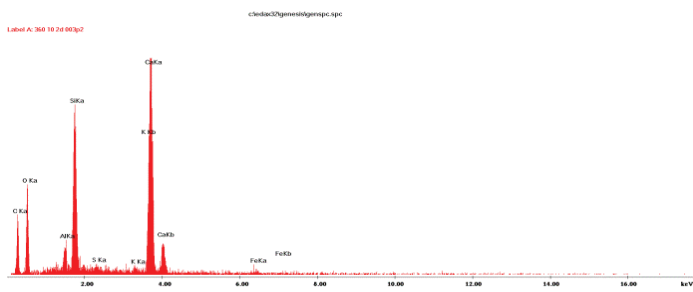
The microstructures shown in the figures reveal very low porosity of samples already from second day of hydration. The compactness of microstructure becomes higher with time of hydration; it



Rys. 9. Mikrostruktura BPR po 2 dniach dojrzewania. Zbita faza C-S-H (1 i 2)
 Fig. 9. RPC microstructure after 2-days of curing. Compact, dense C-S-H (1 and 2)

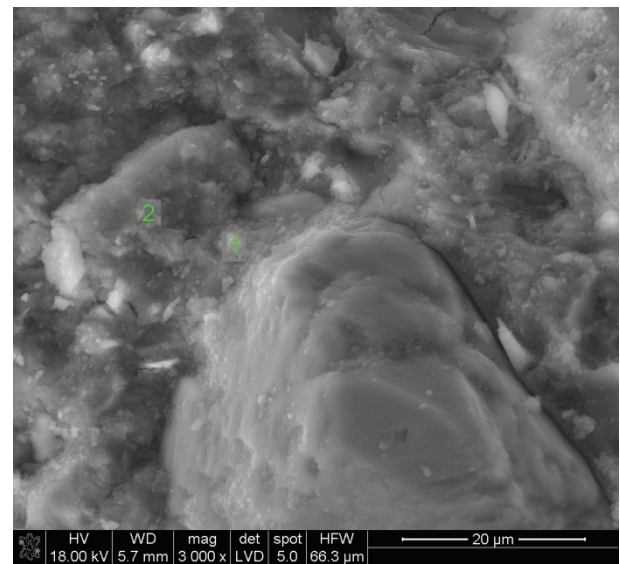


Rys. 9.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 9
 Fig. 9.1. EDS analysis in point 1, Fig. 9



Rys. 9.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 9
 Fig. 9.2. EDS analysis in point 2, Fig. 9

Widać powstawanie fazy C-S-H na ziarnach cementu, jednak nie tworzy ona jeszcze zwartej warstwy żelu otaczającej te cząstki. Jest to zrozumiałe bowiem alit ulega szybkiej hydrolizie do 7 dnia i w tym okresie jego hydratacja osiąga około 75%, natomiast po 2 dniach wynosi dopiero około 50%. [rysunek 8] (22). Równocześnie, jak wykazują mikroanalizy stosunek CaO/SiO₂ ulega znacznym wahaniom. Tworzy także nanomieszaninę ze skrytykryształiczną fazą AFm, przy czym jest ona wyraźnie widoczna w mikroanalizie na rysunku 9.1.

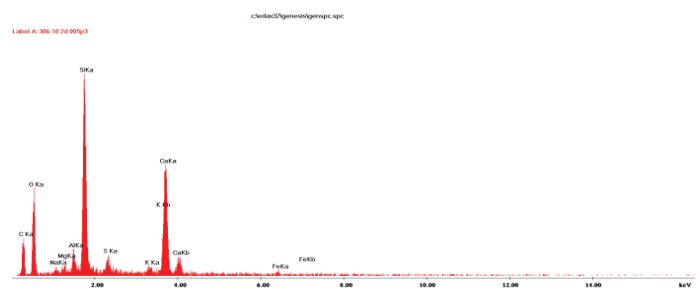


Rys. 10. Mikrostruktura BPR po 2 dniach dojrzewania. Widoczna, faza C-S-H na ziarnach kwarcu (1 i 2). Widoczne bardzo dobre wiązanie fazy C-S-H z ziarnem kwarcu

Fig. 10. RPC microstructure after 2-days of curing. C-S-H formed on the quartz surface with excellent adhesion is visible (1 and 2)

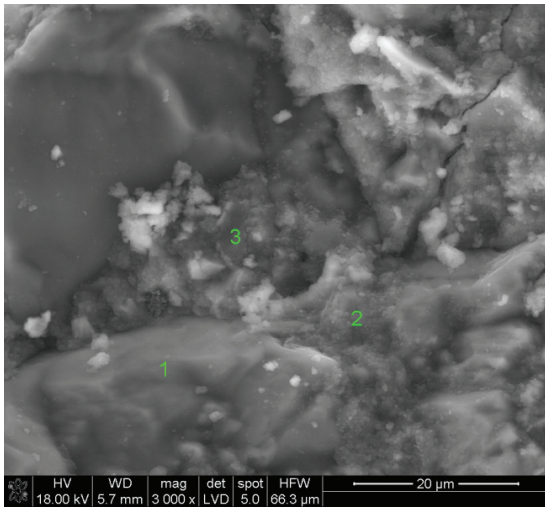


Rys. 10.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 zaznaczonym na rys. 10
 Fig. 10.1. EDS analysis in point 1, Fig. 10



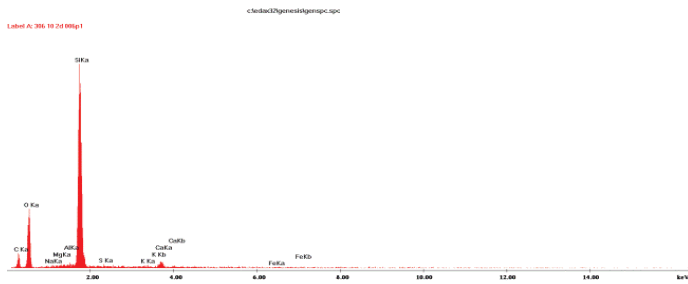
Rys. 10.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 zaznaczonym na rys. 10
 Fig. 10.2. EDS analysis in point 2, Fig. 10

is very good after 7-days curing and excellent after 28 days. This is particularly visible in Fig. 17. The interface between C-S-H and quartz grains is homogeneous; there is no typical transition zone. Based on the EDS analysis, some amount of calcium is present on the surface of quartz and the CaO/SiO₂ ratio in C-S-H is low and increases steadily. It means that the surface of quartz layer is transformed into C-S-H and the calcium ions migrate to this layer. One should compare the EDS microanalysis of quartz shown in



Rys. 11. Mikrostruktura BPR po 2 dniach dojrzewania. Widoczne ziarno kwarcu (1), faza C-S-H na ziarnie kwarcu (2) i typowa faza C-S-H stanowiąca nanomieszaninę z AFm (3). Bardzo dobre wiązanie C-S-H z kwarcem

Fig. 11. RPC microstructure after 2-days of curing. Quartz grain is visible (1), C-S-H on the quartz surface (2) and typical C-S-H as nano-mixture with AFm (3). Very good adhesion between C-S-H and quartz



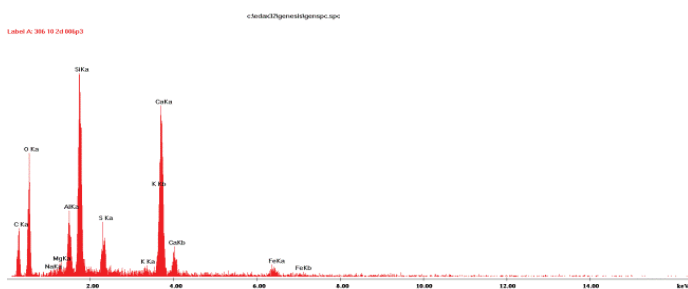
Rys. 11.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 11

Fig. 11.1. EDS analysis in point 1, Fig. 11



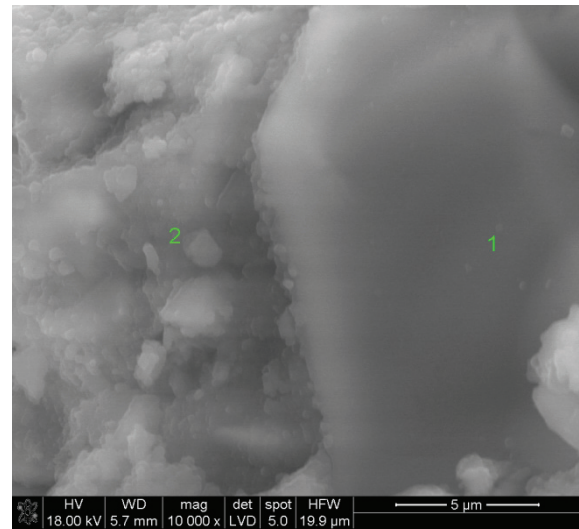
Rys. 11.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 11

Fig. 11.2. EDS analysis in point 2, Fig. 11



Rys. 11.3. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 3 na rysunku 11

Fig. 11.3. EDS analysis in point 3, Fig. 11



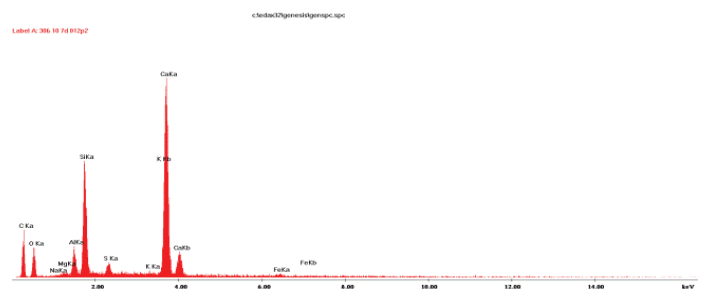
Rys. 12. Mikrostruktura BPR po 7 dniach dojrzewania. Duży kryształ portlandytu pokryty częściowo fazą C-S-H (1) i typowa faza C-S-H (2)

Fig. 12. RPC microstructure after 7-days of curing. Large portlandite crystal covered partially with C-S-H (1) and typical C-S-H (2)



Rys. 12.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 12

Fig. 12.1. EDS analysis in point 1, Fig. 12

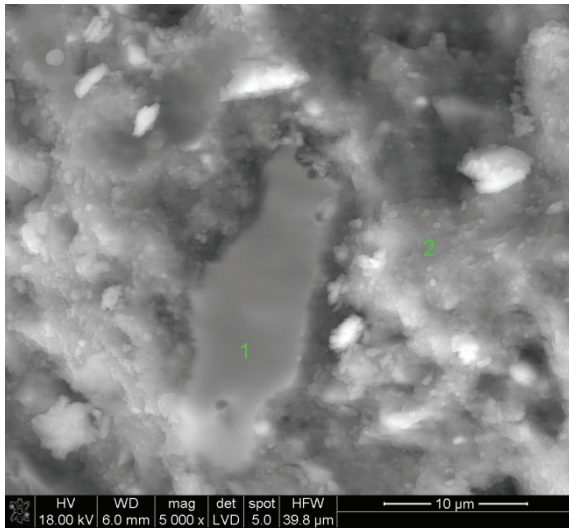


Rys. 12.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 12

Fig. 12.2. EDS analysis in point 2, Fig. 12

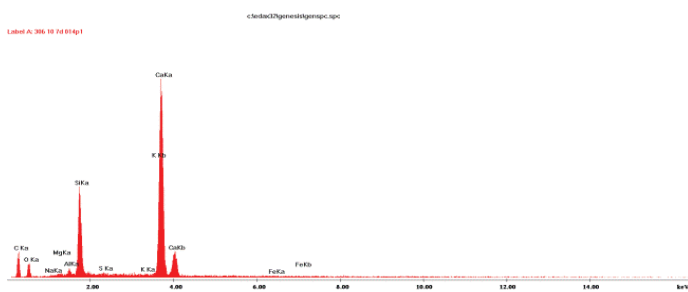
figures: 11.1 and 17.1, 15.1, 11.2 and 16.2 respectively. The latter microanalysis corresponds already to the C-S-H phase.

As it results from the observations under the scanning electron microscope the microstructure of RPC is dominated by a significant amount of compact C-S-H with a very good bond with the quartz grains. This dominating C-S-H should be attributed first of all to the presence of highly reactive silica fume and its interaction with calcium ions. In the most cases the SEM images reveal that the unhydrated cement grains are surrounded by C-S-H; it means that this phase belongs to the external hydration product (23).



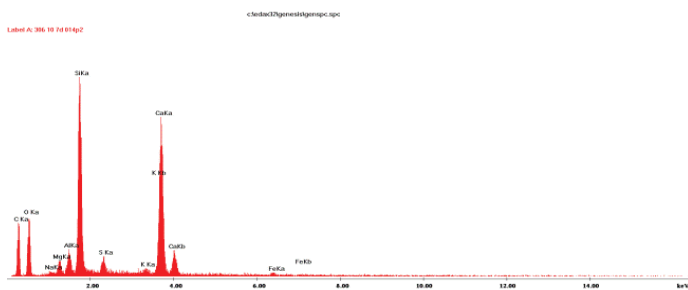
Rys. 13. Mikrostruktura BPR po 7 dniach dojrzewania; alit (1) i faza C-S-H (2)

Fig. 13. RPC microstructure after 7-days of curing; alite (1) and C-S-H (2)



Rys. 13.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 13

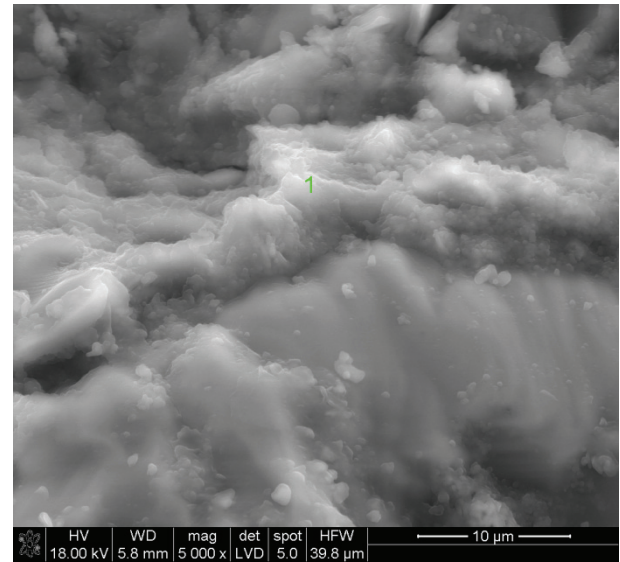
Fig. 13.1. EDS analysis in point 1, Fig. 13



Rys. 13.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 13

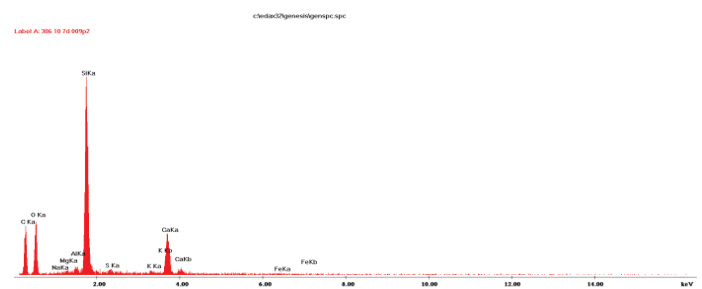
Fig. 13.2. EDS analysis in point 2, Fig. 13

Mikrostruktury pokazane na rysunkach potwierdzają bardzo małą porowatość próbek, już od 2 dnia hydratacji. Zwartość tej mikrostruktury zwiększa się jednak wyraźnie z czasem hydratacji próbek; jest bardzo dobra po 7 dniach dojrzewania betonu, a wzorcowa po 28 dniach. Jest to szczególnie dobrze widoczne na rysunku 17. Wiązanie fazy C-S-H z ziarnami kwarcu jest jednorodne; trudno w tym przypadku nawet mówić o strefie przejściowej. Po prostu jej nie ma. Jak można prześledzić analizując mikroanalizy, kwarc wykazuje z reguły niewielką zawartość wapnia, a faza C-S-H ma bardzo mały stosunek CaO/SiO₂, który stopniowo wzrasta. Oznacza to, że zachodzi stopniowa przemiana powierzchniowych



Rys. 14. Mikrostruktura BPR po 7 dniach dojrzewania; zbita faza C-S-H (1) na ziarnie kwarcu

Fig. 14. RPC microstructure after 7-days of curing. Compact, dense C-S-H layer (1) on the quartz grain



Rys. 14.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rys. 14

Fig. 14.1. EDS analysis in point 1

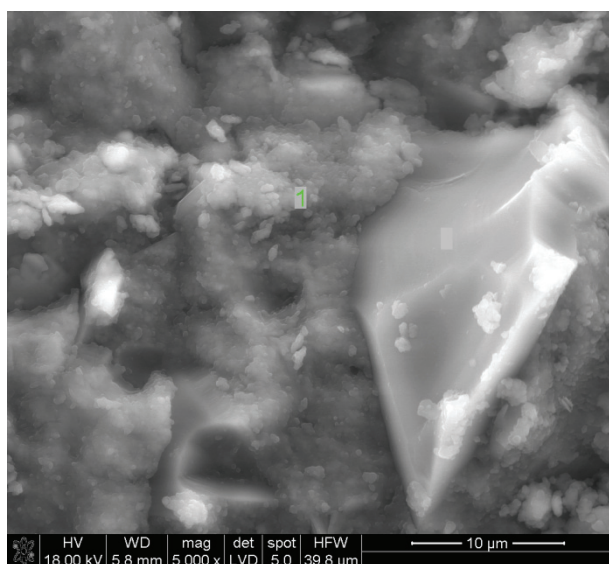
Undoubtedly a part of C-S-H is formed on the surface of alite as a result of pozzolanic reaction between silica fume and calcium ions released to the solution from alite hydrolysis.

The results of total porosity determination and pore size distribution by means of mercury porosimetry are presented in figures 20 – 22 and in Table 4.

As it is shown in Table 4 the total porosity of RPC samples decreases with time from 10.9%, after 2 days to 4.4%, after 28 days. The mesopores with diameter smaller than 20 nm are the main fraction, growing from 39.8% to 77.1%. On the other side, the ratio of larger pores from the range between 20 and 200 nm is reducing from 55.5% to 8%. This change has an advantageous impact on the strength and durability of concrete. As it is commonly known, the pore structure is of great importance in shaping the permeability and strength and, consequently the durability of concrete.

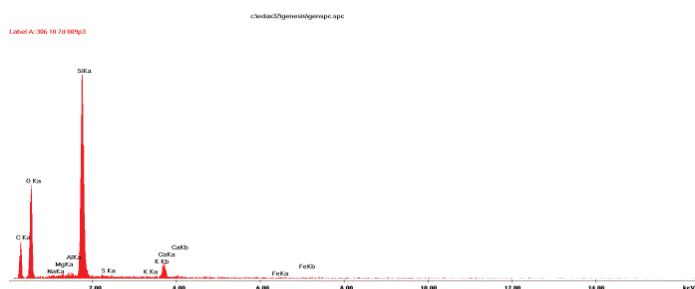
5. Summary

1. The studies of the microstructure of RPC cured in water at temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$ during 2, 7 and 28 days reveal the presence



Rys. 15. Mikrostruktura BPR po 7 dniach dojrzewania. Widoczna zbita faza C-S-H na ziarnie kwarcu (1)

Fig. 15. RPC microstructure after 7-days of curing. Compact, dense C-S-H (1) on the quartz grain



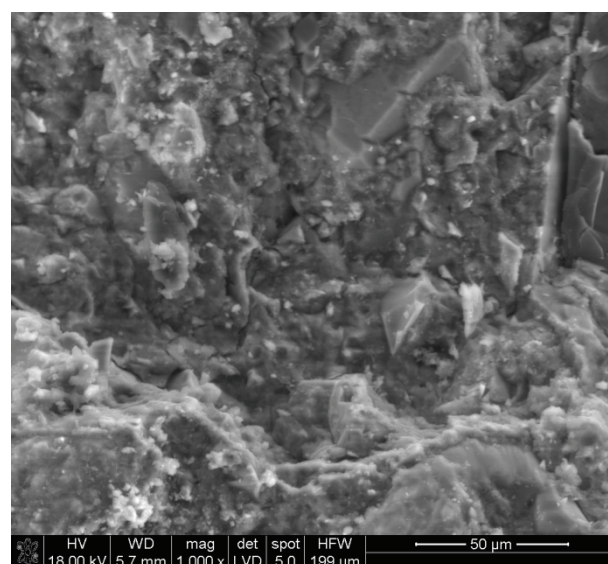
Rys. 15.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 15

Fig. 15.1. EDS analysis in point 1

warstw kwarcu w fazę C-S-H i jony wapnia wnikają w tę warstwę. Wystarczy w tym celu porównać mikroanalizy kwarcu pokazane kolejno na rysunkach: 17.1, 15.1, 11.1, 11.2 i 16.2. Ta ostatnia jest już fazą C-S-H.

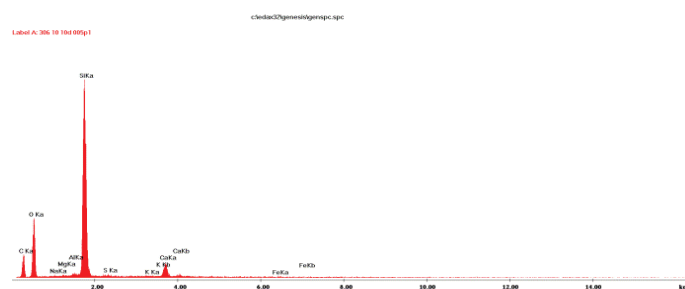
Obserwacje mikrostruktury BPR pod mikroskopem skaningowym wykazały przede wszystkim dużą zawartość zbitą fazę C-S-H ściśle powiązanej z ziarnami kwarcu, o czym już wspomniano. Duża zawartość fazy C-S-H jest spowodowana przede wszystkim dużym dodatkiem pyłu krzemionkowego, znanego ze swojej dużej reaktywności w stosunku do jonów wapniowych. Na zdjęciach mikroskopowych w większości przypadków faza C-S-H otacza niezhydratyzowane ziarna cementu, co wykazuje, że jest to tak zwana zewnętrzna faza C-S-H (23). Nie ulega wątpliwości, że będzie także miała swój udział faza powstała w wyniku reakcji pucolanowej pyłu krzemionkowego na powierzchni alitu z uwalnianymi do roztworu jonami wapnia z hydrolizy tej fazy.

Wyniki badań porowatości całkowitej oraz udziału objętościowego porów w betonach oznaczonych metodą porozymetrii rtęciowej przedstawiono na rysunkach 20 – 22 i w tabelicy 4.



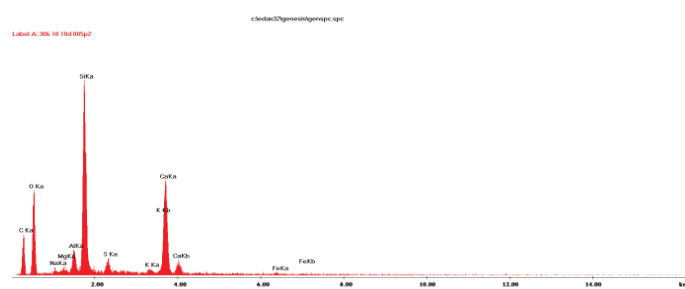
Rys. 16. Mikrostruktura BPR po 7 dniach dojrzewania; ziarno kwarcu (1) i faza C-S-H (2); bardzo dobre wiązanie fazy C-S-H z kwarcem

Fig. 16. RPC microstructure after 7-days of curing. Quartz grain (1) and C-S-H (2); good adhesion of C-S-H on quartz grain



Rys. 16.1. Mikroanaliza rentgenowska kwarcu w punkcie 1 na rysunku 16

Fig. 16.1. EDS analysis in point 1, Fig. 16

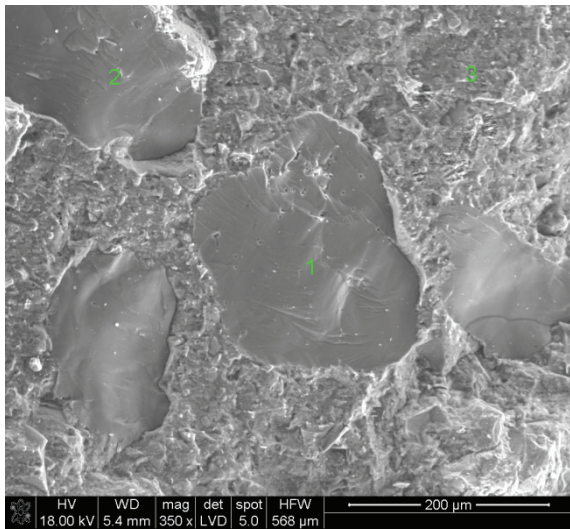


Rys. 16.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 16

Fig. 16.2. EDS analysis in point 2, Fig. 16

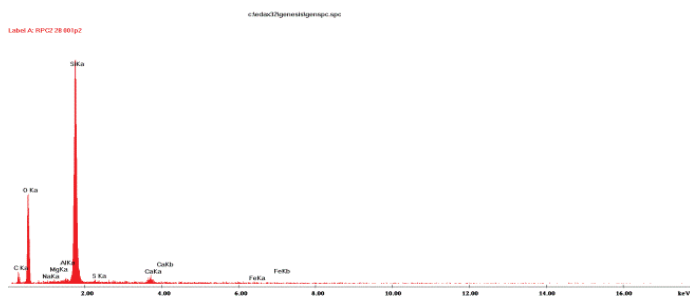
of significant amount of compact C-S-H with a very good bond to the quartz grains, practically with no transition zone.

2. The total porosity of RPC samples is very low; it decreases with time from 10.9%, after 2 days to 4.4% in the samples cured for 28 days in water. In the RPC samples cured 28 days the ratio of the main fraction with diameter < 20 nm constitutes about 77%, while the ratio of larger pores, from the range 20-200 nm became reduced from 55.5% to 8%.



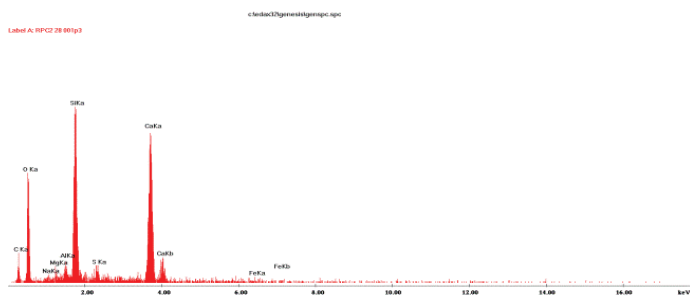
Rys. 17. Mikrostruktura BPR po 28 dniach dojrzewania; ziarna kwarcu (1 i 2) oraz faza C-S-H (3)

Fig. 17. RPC microstructure after 28-days of curing. Quartz grains (1 and 2) and C-S-H (3)



Rys. 17.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 na rysunku 17

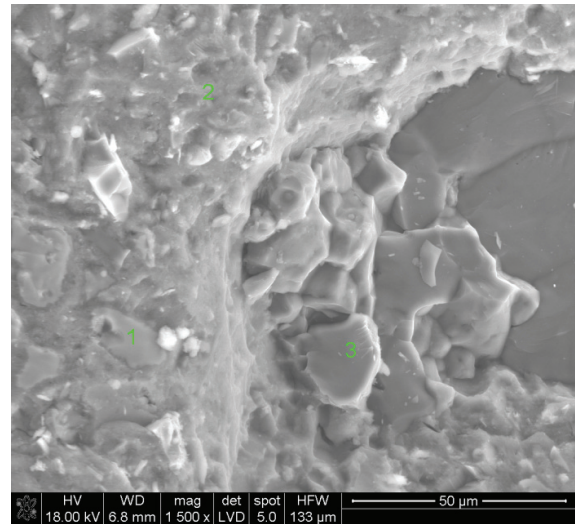
Fig. 17.1. EDS analysis in point 2, Fig. 17



Rys. 17.3. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 3 na rysunku 17

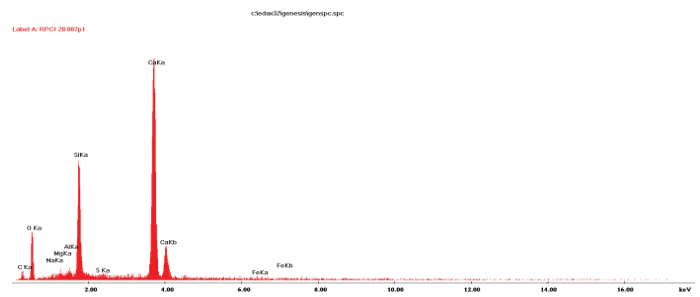
Fig. 17.3. EDS analysis in point 3, Fig. 17

Jak widać z danych zamieszczonych w tablicy 4 całkowita zawartość objętościowa porów w próbkach betonów stopniowo zmniejsza się z upływem czasu, z wyjściowej 10,9 %, po dwóch dniach dojrzewania, do 4,4 %, po 28 dniach hydratacji. Występuje zdecydowana przewaga mezoporów o średnicy, mniejszej od 20 nm, a także wzrost ich udziału z czasem hydratacji z 39,8 % do 77,1 %. Natomiast zmniejsza się udział porów większych o średnicach od 20 do 200 nm z 55,5 % do 8,0 %. Zmniejszenie udziału porów większych a wzrost małych mezoporów korzystnie wpływa na wytrzymałość i trwałość betonu. Jak wiadomo struktura



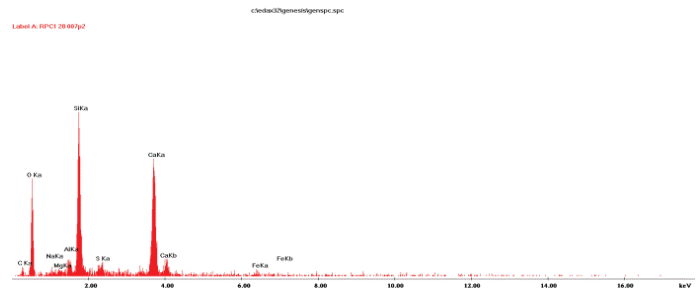
Rys. 18. Mikrostruktura BPR po 28 dniach dojrzewania. Widoczne ziarna kwarcu (3) oraz faza C-S-H (1 i 2)

Fig. 18. RPC microstructure after 28-days of curing. Quartz grains visible (3) and C-S-H (1 and 2)



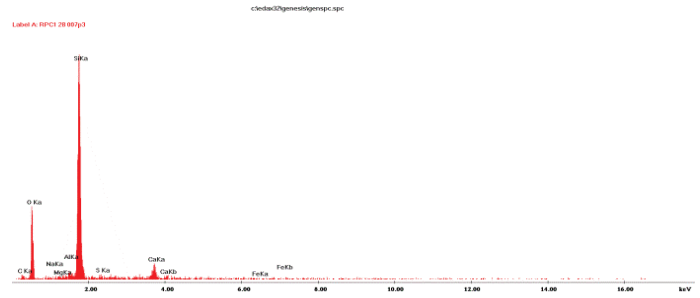
Rys. 18.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 zaznaczonym na rys. 18

Fig. 18.1. EDS analysis in point 1, Fig. 18



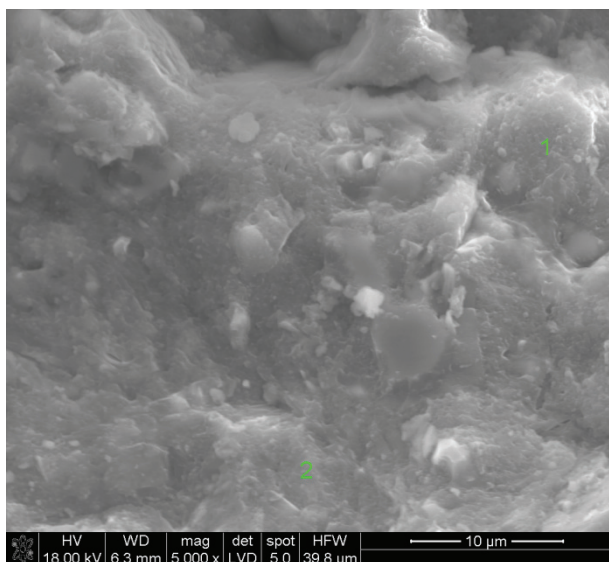
Rys. 18.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 zaznaczonym na rys. 18

Fig. 18.2. EDS analysis in point 2, Fig. 18



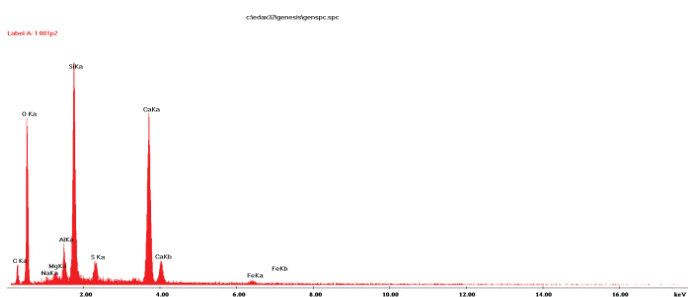
Rys. 18.3. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 3 zaznaczonym na rys. 18

Fig. 18.3. EDS analysis in point 3, Fig. 18



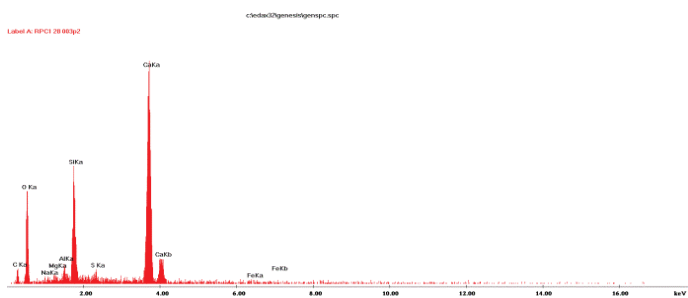
Rys. 19. Mikrostruktura BPR po 28 dniach dojrzewania. Widoczna faza C-S-H (1 i 2)

Fig. 19. RPC microstructure after 28-days of curing. C-S-H visible (1 and 2)



Rys. 19.1. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 zaznaczonym na rys. 19

Fig. 19.1. EDS analysis in point 1, Fig. 19



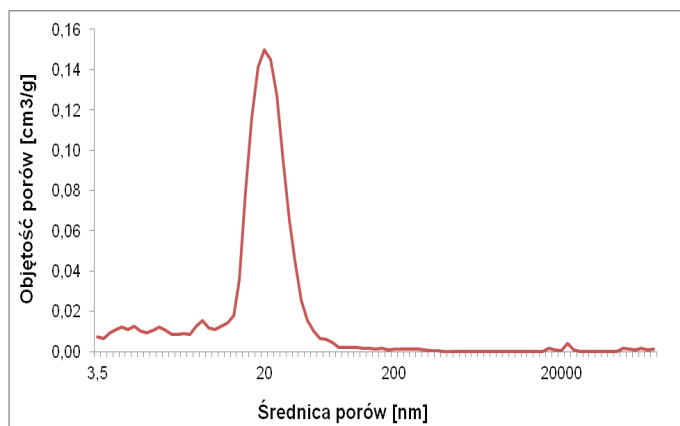
Rys. 19.2. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 2 zaznaczonym na rys. 19

Fig. 19.2. EDS analysis in point 2, Fig. 19

porów ma duży wpływ na właściwości betonu, przede wszystkim na przepuszczalność i wytrzymałość, a więc w konsekwencji na jego trwałość.

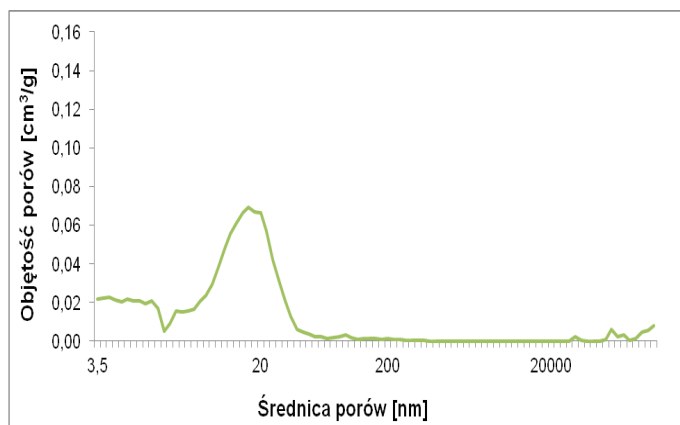
5. Podsumowanie

1. Badania mikrostruktury BPR dojrzewającego w wodzie w temperaturze (20 ± 2 °C) przez 2, 7 i 28 dni wykazały dużą zawartość zbitą fazę C-S-H. Jej wiązanie z ziarnami piasku było bardzo dobre i nie występowała praktycznie strefa przejściowa.



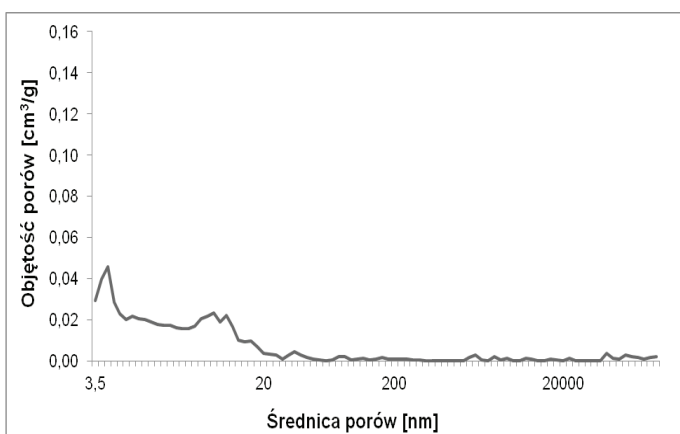
Rys. 20. Krzywa różniczkowa rozkładu zawartości objętościowej porów w funkcji ich średnicy w próbce BPR po 2 dniach dojrzewania

Fig. 20. Pore volume distribution vs. pore diameter in the RPC sample after 2-days of hydration



Rys. 21. Krzywa różniczkowa rozkładu zawartości objętościowej porów w funkcji ich średnicy w próbce BPR po 7 dniach dojrzewania

Fig. 21. Pore volume distribution vs. pore diameter in the RPC sample after 7-days of hydration



Rys. 22. Krzywa różniczkowa rozkładu zawartości objętościowej porów w funkcji ich średnicy w próbce BPR po 28 dniach dojrzewania

Fig. 22. Pore volume distribution vs. pore diameter in the RPC sample after 28-days of hydration

Tablica 4 / Table 4

POROWATOŚĆ CAŁKOWITA ORAZ PROCENTOWY UDZIAŁ PORÓW O RÓŻNEJ WIELKOŚCI W BPR

TOTAL POROSITY AND PERCENTAGE OF PORES VS. PORE DIAMETER IN RPC SAMPLES

BPR po czasie Time of RPC curing	Porowatość całkowita, Total porosity, %	Procentowy udział porów/Percentage of pores, %				
		<20 nm	20-200 nm	200-2000 nm	2000-20000 nm	>20000 nm
2 dni/days	10,9	39,8	55,5	2,5	0,5	2,0
7 dni/days	8,2	64,9	25,1	1,5	0,2	8,2
28 dni/days	4,4	77,1	8,0	3,6	2,5	8,2

2. Porowatość BPR jest bardzo mała i w próbkach dojrzewających przez 28 dni w wodzie wynosi ona tylko 4,4% objętościowych. W mikrostrukturze betonu z proszków reaktywnych po 28 dniach przeważają pory o małej średnicy < 20 nm, których udział wynosi około 77% objętościowych. Natomiast zawartość porów o średnicy w zakresie 20-200 nm, nie przekracza 8% objętościowych. Z czasem dojrzewania, do 28 dni, wzrasta udział porów o średnicy mniejszej od 20 nm z 39,8 % do 77,1 %. Równocześnie maleje udział porów większych, w zakresie od 20 do 200 nm z 55,5 % do 8,0 %.

The financial support from the Polish MNiSW is acknowledged (the personal exchange between the Technical University in Opole and Czech Technical University in Prague, project No ID 7AMB16PL049 (2016-2017)).

Badania przedstawione w niniejszej pracy zostały wykonane w ramach projektu MNiSW na wymianę osobową pomiędzy Politechniką Opolską w Opolu a Czeskim Technicznym Uniwersytetem w Pradze, symbol ID 7AMB16PL049 (2016-2017).

Literatura / References

1. P-C. Aitcin, The art and science of durable high-performance concrete, Conference Concrete on the eve of the New Millennium 2000, Polish Cement Association, Cracow, 2000.
2. M. Cherezy, V. Maret, L. Frouin, Microstructural analysis of RPC (Reactive powder concrete), *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1491-1500 (1995).
3. J. D. Birchall, Cement in the Contest of New Materials for an Energy-Expansive Future, *Phil. Trans. R. Soc.*, A310, 31-39, London 1983.
4. P. Lu, J. F. Young, Slag-Portland Cement-Based DSP Paste, *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 5, 1329-1334 (1993).
5. K. Prasertlar, K. Chaimoon, Properties of reactive powder concrete using densified silica fume, *Applied Mechanics and Materials*, **405-408**, 2928-2932 (2013).
6. H. Sun, Y. Z. Peng, J. F. Tang, N. Li, Preparation of reactive powder concrete having high volume of phosphorous slag powder and Silica Fume, *Advanced Materials Research*, **738**, 157-160 (2013).
7. K. L. Scrivener, A. Bentur, P. L. Pratt, *Adv. Cem. Res.*, **1**, 230 (1988).
8. P. C. Aitcin, S. Mindess, *Ecostructures en Beton*, Eyrolles, Paris 2013.
9. D. M. Roy, Advanced Cement System Including CBC, DSP, MDF, 9th International Congress on the Chemistry of the Cement, 357-380, New Delhi, India 1992.
10. P. Richard, M. Cherezy, Composition of reactive powder concrete, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1501 – 1511 (1995).
11. Y.-W. Chan, S.-H. Chu, Effect of silica fume on steel fiber bond characteristics in reactive powder concrete, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 1167-1172 (2004).

12. F.-F. Jia, M.-Z. An, H.-R. Zhang, Z.-R. Yu, Effect of fibers on bond properties between steel bar and reactive powder concrete, *Journal of Building Materials*, **15**, 6, 847-851 (2012).
13. S. Grzeszczyk, New generation concretes including reactive powder concrete (in polish), *Bulletin of Military University of Technology*, LXIV, 103-111, 2015.
14. S. Collepardi, L. Coppola, R. Troli, M. Collepardi, Mechanical properties of Modified Reactive powder Concrete, *America Concrete Institute*, 173, 1 – 22, 1997.
15. P. Y. Blais, M. Couture, Precast, Prestressed Pedestrian Bridge - World's First Reactive Powder Concrete Structure, *PCI Journal*, **44**, 5, 60-71 (1999).
16. V. Matte, M. Moranville, Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes, *Cem. Concr. Comp.*, **21**, 1, 1-9 (1999).
17. S. Staquet, E. Espion, Influence of Cement and Silica Fume Type on Compressive Strength of Reactive Powder Concrete, 6th International Symposium: Utilization of High Strength/High Performance Concrete, 1421-1436, Leipzig 2002.
18. W. Kurdowski, A. Garbacik, H. Szelaq, Influence of reactive powder types on the properties of concrete of reactive powders, *Cement Wapno Beton*, **76**, 292-300 (2009).
19. T. Zdeb, J. Śliwiński, The influence of selected material and technological factors on mechanical properties and microstructure of reactive powder concrete (RPC), *Archives of Civil Engineering*, **57**, 2, 60-71 (2011).
20. N. Parameshwar, Hiremath, C. Subhash, Yaragal, Influence of mixing method, speed duration on the fresh and hardened properties of Reactive Powder Concrete, *Construction and Building Materials*, **141**, 271–288 (2017).
21. J. Funk, D. Dinger, Predictive process control of crowded particulate suspensions – applied to ceramic manufacturing, Kluwer Academic Publishers – Boston/Dordrecht/London 1994.
22. F. W. Locher, Cement principles of production and use, Vbt Verlag Bau U. Technik, 2006.
23. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.