

Dr inż. Magdalena Dobiszewska

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy

Wpływ pyłu bazaltowego na hydratację cementu

The influence of basalt powder on cement hydration

Słowa kluczowe: skład mineralny pyłu bazaltowego, właściwości pyłu bazaltowego, zawiesina, hydratacja cementu z pyłem, mikrostruktura zaczynu

Keywords: basalt dust, mineral composition, BET surface, water suspension, hydration of the binder – cement + basalt dust, microstructure of binder paste

1. Wprowadzenie

Niektóre dodatki mineralne wpływają na hydratację cementu, a przede wszystkim na szybkość jego reakcji z wodą, a więc na efekty cieplne procesu hydratacji, a także na skład fazowy zaczynu, głównie na zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Te zmiany procesu hydratacji cementu przez dodatki mineralne mogą wynikać z oddziaływań chemicznych, bądź fizycznych. Wpływ chemiczny dodatków wiąże się przede wszystkim z ich właściwościami pucolanowymi. Te aktywne dodatki mineralne reagują w wodnym roztworze w porach zaczynu cementowego z jonami wapnia z utworzeniem fazy C-S-H (1, 2). Powstaje ona przede wszystkim na powierzchni ziaren cementu, jak i na powierzchni cząstek dodatków mineralnych (3). Wyniki badań wskazują na pewną aktywność pucolanową niektórych pyłów skalnych (4-8).

Zbadanie zmian procesu hydratacji cementu portlandzkiego z dodatkami mineralnymi jest dość skomplikowane z uwagi na interakcję faz klinkierowych z tymi dodatkami (9). Hydratacja faz klinkierowych występuje jednocześnie z reakcjami pucolanowymi dodatków mineralnych i procesy te wpływają na siebie wzajemnie. Aktywność dodatków mineralnych zależy głównie od ich składu mineralnego, od ich miąższości, a szczególnie od zawartości faz reaktywnych, do których należy głównie szkło. Na aktywność tych

1. Introduction

Some mineral additives affect the cement hydration, and especially the reaction rate with water, i.e. the thermal effects of the hydration process as well as the phase composition of the paste, mainly the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content. Such changes in a process of cement hydration with mineral additives may result from chemical or physical reactions. Chemical reaction of additives is primarily related to their pozzolanic properties. These active mineral additives react in pore solution of the cement paste with calcium ions forming a C-S-H phase (1, 2). It is mainly formed on the surface of cement grains as well as on the surface of mineral additive particles (3). The study results indicate some pozzolanic activity of some rock powders (4-8).

Studying the changes in the hydration process of Portland cement with mineral additives is quite complicated due to the interaction of clinker phases with these additives (9). The hydration of clinker phases occurs simultaneously with the pozzolanic reactions of mineral additives and these processes have influence on each other. The activity of mineral additives depends mainly on their mineral composition, their fineness, and particularly on the content of reactive phases, mainly of glass. The activity of these additives is strongly influenced by the composition of the pore solution (9).

dotyków ma duży wpływ skład roztworu w porach zaczynu (9). Trzeba podkreślić, że ważne znaczenie przy ocenie właściwości różnych pyłów skalnych ma poznanie ich wpływu na przebieg hydratacji cementu.

W szeregu przypadków wpływ pyłów skalnych na hydratację cementu ma głównie związek z ich fizycznym oddziaływaniem. Fizyczne oddziaływanie pyłów skalnych na hydratację cementu związane jest z dwoma występującymi równocześnie czynnikami, a mianowicie ze zwiększeniem efektywnego stosunku w/c w przypadku zastępowania pyłami części cementu oraz z wypełnianiem porów przez twarde, o dużej wytrzymałości, cząstki pyłów mineralnych. W związku z tym, że pyły skalne znacznie wolniej reagują z roztworem w porach zaczynu, następuje wzrost efektywnego stosunku w/c, co jak wiadomo zwiększa szybkość reakcji cementu z wodą (9-11). Wyniki przedstawionych badań wykazują, że przy pewnym udziale pyłów skalnych, zawartość hydratów we wczesnym okresie hydratacji jest większa, niż w przypadku cementu bez dodatków (12-14).

Chemiczny wpływ dodatków mineralnych na proces hydratacji faz klinkierowych związany jest między innymi z odgrywaniem przez nie roli heterozarodków, co zostało na przykład wykazane w przypadku kalcytu przez Ramachandrana i Zhang Chun-Mei (15) oraz przez Nonat i in. (16). Ramachandran i Zhang Chun-Mei (15) stwierdzili, że dodatek kalcytu o bardzo drobnym uziarnieniu przyczynia się do skrócenia okresu indukcji oraz do zwiększenia intensywności głównego piku na krzywych mikrokalorymetrycznych C_3S . Do podobnych wniosków doszli Gutteridge i Dalziel (13), którzy stwierdzili, że dodatek zmielonego rutilu przyspiesza hydratację cementu, czego efektem jest wzrost stopnia hydratacji głównych faz klinkierowych oraz zwiększenie udziału portlandytu. Antoni i in. (17) zauważyli, że stopień hydratacji cementu portlandzkiego z dodatkiem wypełniacza jest większy, niż w przypadku cementu bez dodatku. Oznacza to, że obok zwiększenia w/c, cząstki pyłu mogą ułatwiać zarodkowanie fazy C-S-H (1, 18).

Przyspieszenie reakcji cementu z wodą związane z dodatkiem mineralnym jako wypełniaczem, odgrywa dużą rolę, szczególnie we wczesnym okresie hydratacji. Efektywność tego procesu nie zależy od tego, czy dodatek jest chemicznie aktywny w stosunku do faz klinkierowych cementu, czy też jest chemicznie obojętny (9). W okresie tym obserwuje się przyspieszenie hydratacji cementu głównie w wyniku fizycznego oddziaływania drobnoziarnistego dodatku mineralnego (9-13, 19, 20). Reaktywność puzolanowych dodatków mineralnych, do których zaliczamy żużel wielkopiecowy i popiół lotny jest nieznaczna we wczesnym okresie hydratacji, a ich wpływ na przebieg procesu hydratacji w tym okresie związany jest głównie z pozornym zwiększeniem stosunku w/c [tablica 3] (9-12). Aktywność tych dodatków zaznacza się zwykle po wystąpieniu głównego piku na krzywych mikrokalorymetrycznych, czyli w okresie spowolnienia przebiegu hydratacji (12). Berodier i Scrivener (19) stwierdzili, że zarówno żużel, jak i chemicznie obojętny kwarc w podobny sposób wpływają na przebieg hydratacji cementu we wczesnym okresie. Dopiero po upływie około 28 godzin szybkość wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu z dodatkiem żużla

It should be stressed that it is important to get to know the influence of various rock dusts on the cement hydration process when assessing their properties.

However, in numerous cases, the impact of rock dust on cement hydration is mainly connected with their physical interaction. Physical interaction of rock dust on cement hydration is related to two simultaneous factors, that is the increase of the effective w/c ratio when cement particles are replaced with dust, and the filling of the pores with hard, high-strength particles of mineral powder. As rock dust reacts much more slowly with the pore solution, the effective w/c ratio increases, which is known to increase the rate of cement-water reactions (9-11). The results of presented research show that the content of hydration products with some rock dust in the early hydration period is higher than in the case of cement without additives (12-14).

The influence of inert mineral additives on the hydration of clinker phases is related, inter alia, to their role as hetero-nuclei, which has been demonstrated, for example, in the case of calcite by Ramachandran and Zhang Chun-Mei (15) as well as by Nonat et al. (16). Ramachandran and Zhang Chun-Mei (15) have stated that the addition of fine-grained calcite contributes to the shortening of the induction period and the intensification of the main peak on the microcalorimetric C_3S curve. Gutteridge and Dalziel (13) have come to similar conclusions and found that the addition of ground rutile accelerates cement hydration, which results in the hydration degree increase of the main clinker phases and increase in the portlandite content. Antoni et al. (17) noted that the hydration degree of Portland cement with filler was higher than in the case of cement without it. This means that apart from w/c "increase", powder particles can also facilitate the nucleation of the C-S-H phase (1, 18).

The acceleration of the cement-water reaction, associated with mineral additive as the filler, plays an important role, especially in the early period of hydration. The efficiency of this process does not depend on whether the additive is chemically active in cement paste or chemically inert (9). During this period, the acceleration of cement hydration is observed mainly as a result of physical interaction of the fine-grained mineral additive (9-13, 19, 20). The chemical reactivity of pozzolanic mineral additives, such as blast furnace slag and fly ash, is low in the early hydration phase, and their effect on the hydration process in this period is mainly related to the w/c ratio increase (9-12). The chemical activity of these additives is usually marked after the main peak on the microcalorimetric curves, i.e. during the deceleration period of the hydration process (12). Berodier and Scrivener (19) stated that both slag and chemically inert quartz affect the early stages of cement hydration process in a similar way. Heat evolution rate during cement hydration with blast furnace slag addition is higher than that of fine-grained quartz only after about 28 hours. This proves the beginning of the chemical reaction of glass as the part of slag with the solution in paste pores, which is saturated with calcium ions, as a result of the alite hydrolysis (11, 12, 19).

wielkopiecowego jest większa, niż w przypadku drobno zmielonego kwarcu. Świadczy to o zapoczątkowaniu reakcji szkła zawartego w żużlu z roztworem w porach zaczynu, który jest nasycony w stosunku do jonów wapnia, w wyniku hydrolizy alitu (11, 12, 19).

W literaturze można znaleźć stosunkowo niewiele wyników badań dotyczących wpływu pyłu bazaltowego na hydratację cementu w porównaniu z danymi dotyczącymi innych pyłów, na przykład wapiennych lub kwarcowych. Wpływ pyłu bazaltowego na szybkość hydratacji cementu jest związany nie tylko z fizycznym, ale również z chemicznym oddziaływaniem tego dodatku. Duża powierzchnia pyłu bazaltowego może ułatwiać krystalizację produktów hydratacji cementu, co niewątpliwie wpływa na zwiększenie jej szybkości. Nie bez znaczenia jest również stwierdzona przez wielu badaczy aktywność pucolanowa pyłu bazaltowego (4-8). Saraya (6) stwierdza, że wpływ dodatku drobnoziarnistego bazaltu na hydratację cementu podzielić można na dwa etapy. W pierwszym, bazalt pełni rolę wypełniacza i jego wpływ na wczesną hydratację cementu związany jest z fizycznym oddziaływaniem, co jest zgodne z wynikami badań innych autorów dotyczących wpływu różnych drobnoziarnistych dodatków krystalicznych na hydratację cementu (10-12, 19, 21-24). Drugi etap stanowią reakcje minerałów zawartych w kruszywie z jonami w roztworze, w zaczynie cementowym. Niektóre minerały występujące w bazalcie stosunkowo łatwo reagują z jonami wapnia, którymi nasycony jest roztwór w porach betonu, z utworzeniem amorficznej fazy C-S-H (6). Do minerałów tych należy na przykład albit (25).

Celem doświadczeń przedstawionych w artykule było zbadanie wpływu pyłu bazaltowego na hydratację cementu. W tym celu wykonano badania kalorymetryczne zaczynów cementowych bez i z dodatkiem pyłu bazaltowego, przeprowadzono analizę mikrostruktury zaczynów oraz oznaczono czas wiązania cementu.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, którego skład chemiczny i fazowy przedstawiono w tablicy 1. Powierzchnia właściwa tego cementu według Blaine'a wynosiła około 350 m²/kg, a ciężar właściwy 3,13 g/cm³.

Zastosowany do badań pył mineralny był odpadem powstającym w procesie produkcji kruszywa bazaltowego, stosowanego do wytwarzania mas mineralno-asfaltowych. W procesie produkcyjnym kruszywo suszy się w temperaturze około 200°C, a gazy spalinowe opuszczające suszarnię unoszą dużo pyłu. W separatorze wytrącane są grubsze frakcje, natomiast drobne w filtrze tkaninowym. Te ostatnie gromadzone są w specjalnym zbiorniku i stanowią odpad produkcyjny. Odpad ten najczęściej jest wykorzystywany do budowy izolacyjnych warstw pośrednich na wysypiskach odpadów komunalnych, na przykład jako warstwa sanitarna, a także jako materiał do rekultywacji terenów wokół żwirowni.

There are relatively few papers on the effect of basalt powder on cement hydration compared to other powder data, such as limestone or quartz. The influence of basalt powder on cement hydration rate is not only related to the physical but also to the chemical effect of this additive. A large area of basalt powder can facilitate the crystallization of cement hydration products, which undoubtedly contributes in the increased hydration rate. Many researchers also found that the pozzolanic activity of basalt powder is not to be underestimated (4–8). Saraya (6) states that the effect of fine-grained basalt additive on cement hydration can be divided into two stages. In the first stage basalt acts as a filler and its effect on early cement hydration is related to physical interaction, which is consistent with the research results of other authors on the effect of various fine-grained crystalline additives on cement hydration (10–12, 19, 21–24). The second stage consists of reactions of minerals included in the aggregate with ions in solution in cement paste. Some minerals found in basalt react relatively easily with calcium ions, with which the solution in cement pores is saturated, with the an amorphous C-S-H phase formation (6). These minerals include, for example, albite (25).

The purpose of the experiments presented in this paper was to investigate the influence of basalt powder on cement hydration. For this purpose, calorimetric analyses of cement paste with and without basalt powder addition have been performed. The paste microstructure has been analyzed as well as the cement setting times have been determined.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Portland cement CEM I 42,5R was used in the study. Its chemical and phase composition is shown in Table 1. The Blaine's specific surface area of this cement was about 350 m²/kg, and specific gravity 3.13 g/cm³.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY WEDŁUG BOGUE'A CEMENTU CEM I 42,5R, % MAS.

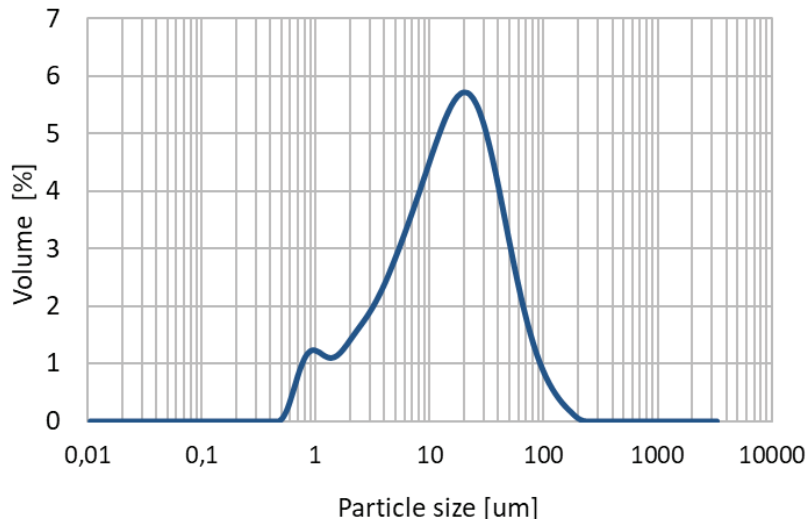
CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF CEM I 42,5R CEMENT ACCORDING TO BOGUE, % BY MASS

Skład chemiczny Chemical composition		Skład fazowy Phase composition	
SiO ₂	19,39	C ₃ S	60
Al ₂ O ₃	4,67		
Fe ₂ O ₃	3,34		
CaO	63,17	C ₂ S	12
MgO	1,24		
SO ₃	2,95		
K ₂ O	0,62	C ₃ A	3
Na ₂ O	0,17		
Cl	0,07	C ₄ AF	12
P ₂ O ₅	0,12		

Jak już wspomniano w badaniach stosowano drobne frakcje pyłu wytrącane w filtrze tkaninowym, w trakcie produkcji kruszyw bazaltowych; będzie on nazywany w tej pracy pyłem bazaltowym. Powierzchnia właściwa pyłu, oznaczona metodą BET, wynosiła około 5 m²/g, a ciężar właściwy 2,99 g/cm³. Skład chemiczny i uziarnienie pyłu bazaltowego przedstawiono odpowiednio w tabelicy 2 oraz na rysunku 1, przy czym moda dla średnicy cząstek miała wartość 19,9 μm. Dyfraktogram rentgenowski pyłu bazaltowego pokazano na rysunku 2.

Głównym składnikiem pyłu bazaltowego jest diopsyd, a następnymi albit i analcym. Analcym jest zeolitem, który występuje w pustkach skał bazaltowych, a ponieważ ma stosunkowo małą twardość więc w trakcie kruszenia bazaltu przechodzi do najdrobniejszych frakcji (26).

Badaniami objęto zaczyn z cementu bez dodatku pyłu Z0, jako referencyjny, oraz cztery zaczyny, w których cement zastąpiono częściowo pyłem bazaltowym w ilości 10%, 20%, 30% i 40% maso-



Rys. 1. Krzywa ziarnowa pyłu bazaltowego

Fig. 1. Basalt powder particle size distribution

wych, oznaczone odpowiednio od Z10 do Z40. Przyjęto stałą wartość stosunku wodno-spoiwowego równą 0,5, przy czym spoiwo składało się z cementu i pyłu bazaltowego. Składy badanych zaczynów podano w tabelicy 3.

2.2. Metody

Wpływ pyłu bazaltowego na szybkość reakcji cementu z wodą oraz przebieg hydratacji oceniono na podstawie pomiarów ciepła hydratacji w mikrokalorymetrze różnicowym nieizotermiczno-nieadiabaticznym. Mikrostrukturę zaczynów badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym po 2 h, 5 h oraz 24 h twardnienia. Wodożąd-

Tablica 2 / Table 2

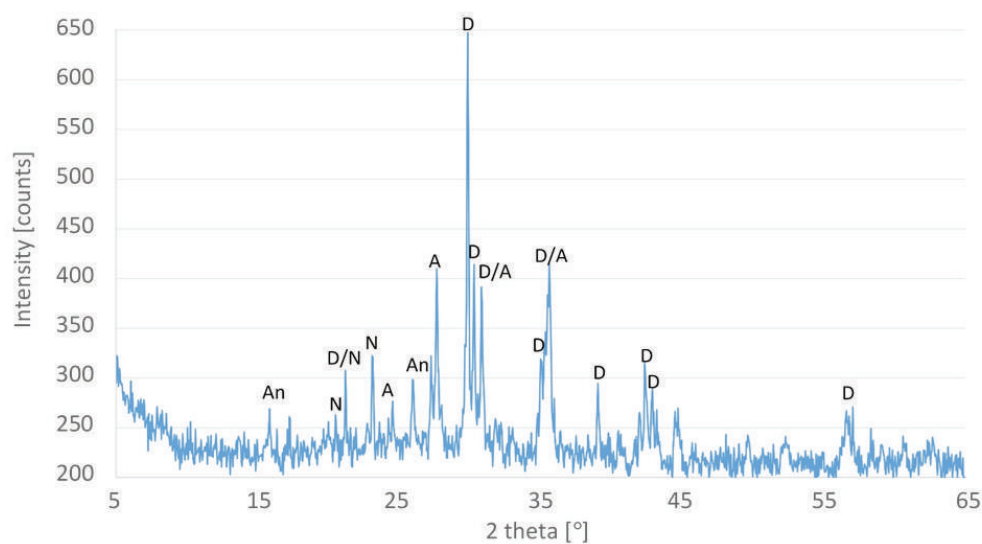
SKŁAD CHEMICZNY PYŁU BAZALTOWEGO, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION OF BASALT POWDER, % BY MASS

Składnik / Component	
SiO ₂	42,61
Al ₂ O ₃	12,90
Fe ₂ O ₃	14,05
CaO	13,00
MgO	7,82
SO ₃	0,07
K ₂ O	1,15
Na ₂ O	1,76
Cl ⁻	0,10
P ₂ O ₅	1,80
MnO	0,25

Mineral powder used in this research was a waste material produced in the process of basalt rock crushing to obtain aggregate for production of mineral-asphalt mass. During the production process the aggregate is dried at a temperature of about 200°C, and the waste gas leaving the dryer carries a lot of powder. Coarse fractions are precipitated in the separator, while the fines are precipitated in the fabric filter. The latter ones, collected in a special tank, are production waste. This waste is most often used to build insulating intermediate layers in municipal landfills, e.g. as a sanitary layer, and also as a material for land reclamation around the gravel mine.

As already mentioned, fine powder fractions that were precipitated in a fabric filter during the production of basalt aggregates and used in the studies are to be called basalt powder in this paper. The specific surface area of powder, determined with BET method, was at about



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski pyłu bazaltowego; D – diopsyd, A – albit, An – analcym, N – nefelin

Fig. 2. XRD pattern of basalt powder; D – diopside, A – albite, An – analcime, N – nepheline

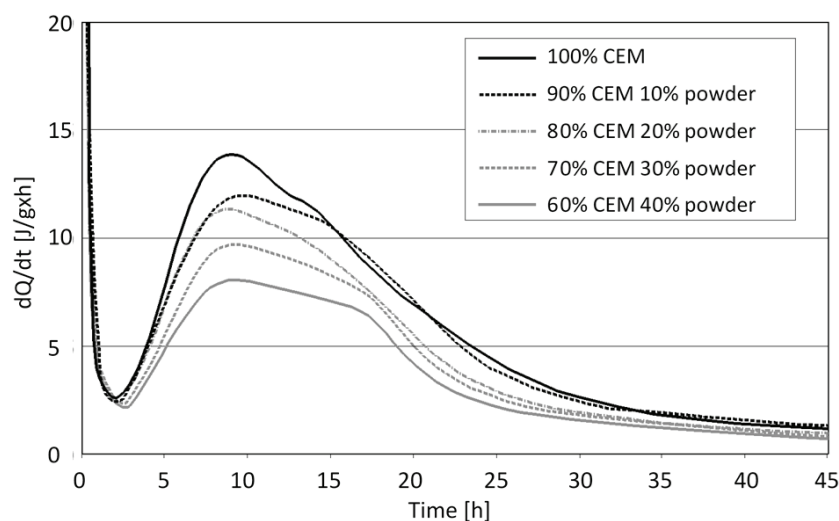
ność oraz czas wiązania oznaczono zgodnie z normą PN-EN 196-3:2011. Natomiast do oznaczenia powierzchni właściwej pyłu stosowano metodę BET.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Hydratacja cementu

Wyniki badań kalorymetrycznych w postaci krzywych obrazujących szybkość wydzielania ciepła hydratacji oraz całkowitą ilość wydzielonego ciepła przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Na głównym pikie wydzielania ciepła samego cementu wyraźnie zaznacza się przegięcie na opadającej części krzywej związane z powstawaniem ettringitu, które nie jest widoczne na pozostałych



Rys. 3. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji

Fig. 3. Rate of hydration heat evolution curves

krzywych. Na tych krzywych nieznacznie dłużej trwa także pierwszy efekt związany z ciepłem zwilżania. Natomiast nie zaznacza się zwiększenie ciepła hydratacji, spowodowane wzrostem stosunku w/c, wywołanym znacznie późniejszą reakcją pyłów z roztworem w porach zaczynu. O takim wpływie piszą Scrivener i in. (11) w przypadku dodatku żużla lub kwarcu, definiując to jako efekt „wypełniacza”. Większy dodatek pyłu, a mianowicie 30% i 40% spowodował nietypowy przebieg zmniejszania szybkości ciepła hydratacji, co wyraźnie zaznacza się na krzywych [rysunek 3]. Główny pik trwa jak gdyby dłużej, aż o około 8 h. W związku z tym zmniejszenie ciepła hydratacji jest mniejsze od dodatku pyłu o 5% do 7% po 24 h, a od 4% do 5% po 44 h. Świadczy to o nieznacznym przyspieszeniu procesu hydratacji cementu. Nie można wykluczyć, że jest to spowodowane stopniowym uwalnianiem zaadsorbowanej wody przez cząstki pyłu, po tym długim okresie.

W celu wyjaśnienia bardzo małego wpływu „pozornego” wzrostu stosunku w/c na szybkość hydratacji cementu

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY ZACZYŃNÓW

PASTE COMPOSITIONS

Oznaczenie zaczynu Paste designation	Składniki / Components, g		Stosunek w/c* w/c ratio
	CEM I 42,5R	Pył bazaltowy Basalt powder	
Z0	5	-	0,50
Z10	4,5	0,5	0,56
Z20	4,0	1,0	0,63
Z30	3,5	1,5	0,71
Z40	3,0	2,0	0,83

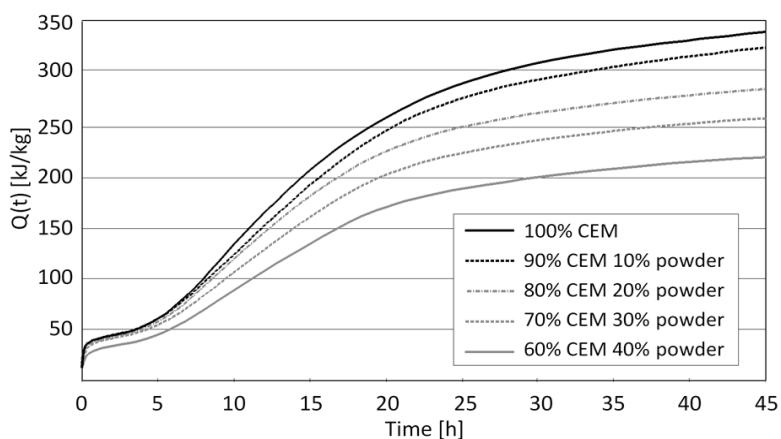
* Stosunek w/s = 0,5

* w/s ratio = 0.5

5 m²/g, and specific gravity was 2.99 g/cm³. Chemical composition and particle size distribution of basalt powder are shown in Table 2 and Fig. 1 respectively, with a modal value of particle diameter being 19.9 μm. The XRD pattern of basalt powder is shown in Fig. 2.

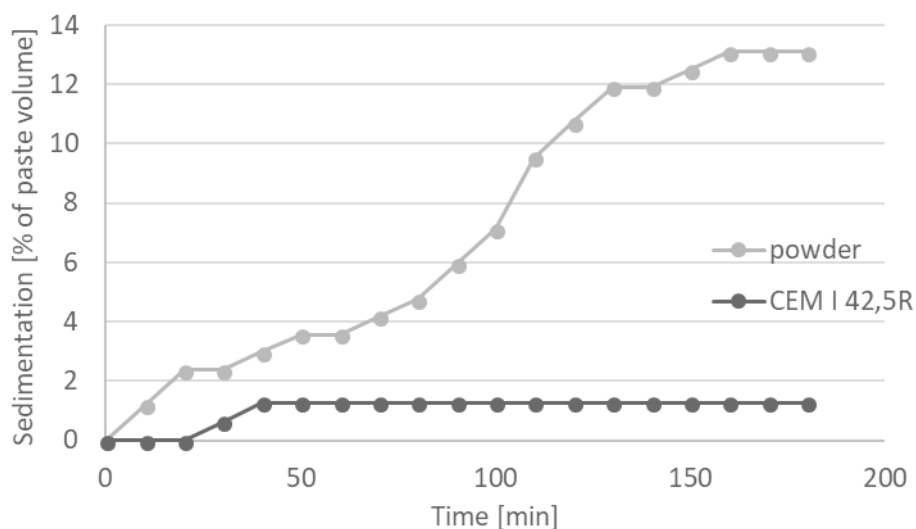
The main component of basalt powder is diopside, followed by albite and analcime. Analcime is a zeolite that occurs in basalt rock voids, and because of its relatively low hardness, during crushing of basalt it is located in the smallest fractions (26).

The studies covered cement paste without the powder addition as a reference binder, designed Z0, and four binders in which basalt powder was partially replacing cement i.e. 10%, 20%, 30% and 40% by mass, marked respectively as Z10 to Z40. A constant water to binder ratio of 0.5 was used, where the binder was a mixture of cement and basalt powder. The composition of tested paste is given in Table 3.



Rys. 4. Krzywe ciepła hydratacji

Fig. 4. Cumulative hydration heat curves



Rys. 5. Szybkość sedymentacji pyłu i zaczynu cementowego o stosunku woda/faza stała = 0,5

Fig. 5. Sedimentation rate of powder and cement paste with water/permanent phase ratio = 0.5

Tablica 4 / Table 4

CIEPŁO HYDRATACJI SPOIW, kJ/kg

BINDER HYDRATION HEAT, kJ/kg

Spoivo Binder	Po 24h After 24 h	Po 44 h After 44 h
Z0	284	338
Z10	270	323
Z20	243	283
Z30	218	254
Z40	184	217

podjęto badania właściwości pyłów. Powierzchnia właściwa pyłów oznaczona metodą BET jest bardzo duża i wynosi 5 m²/g. W związku z tym można było przypuszczać, że pył będzie adsorbował znaczną ilość wody na powierzchni ziaren i tworzył trwałą zawiesinę.

Sprawdzono to doświadczalnie przygotowując zawiesinę o stosunku woda/pył wynoszącym 0,5 i obserwowano szybkość sedymentacji pyłu mierząc powstawanie warstwy klarownej wody [tablica 5]. Dla porównania sprawdzono jaka utworzy się warstwa wody w przypadku zaczynu cementowego o stosunku w/c = 0,5; uzyskano wynik „literaturowy” wykazujący, że cement związał ilość wody odpowiadającą stosunkowi w/c około 0,4.

Przebieg sedymentacji pyłu [rysunek 5] potwierdza w pełni przypuszczenie, że tworzy on zawiesinę o znacznej trwałości, adsorbując znaczną objętość wody na długi okres. Stopniowe uwalnianie wody, rosnące do 3% po 40 minutach, pozwala jednak na nieznaczne przyspieszenie hydratacji cementu. Stanowi to wyjaśnienie nietypowego zachowania się pyłu bazaltowego, jako wypełniacza.

2.2. Methods

The influence of basalt powder on the rate of cement-water reaction and the hydration process was evaluated on the basis of measurements of the hydration heat in a non-isothermal, non-adiabatic differential microcalorimeter. The microstructure of the paste was examined with a scanning electron microscope after 2, 5 and 24 hours of paste hardening. Water demand and setting time were determined in accordance with the standard PN-EN 196-3:2011. The BET method was then used to determine the specific surface area of powder.

3. Results and discussion

3.1. Cement hydration

The results of calorimetric studies presented in the form of curves, showing the rate of hydration heat evolution and the total amount of released heat, are presented in Figs. 3 and 4.

Tablica 5 / Table 5

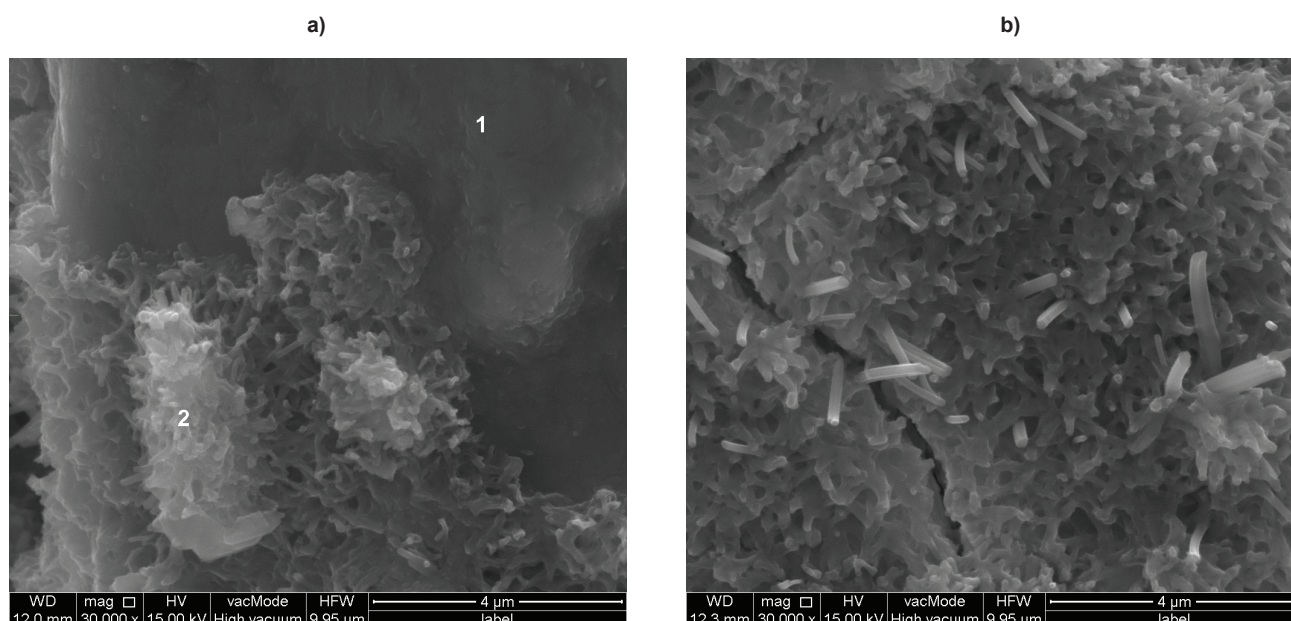
SEDMENTACJA ZAWIESINY PYŁU W WODZIE O STOSUNKU WODA/PYŁ = 0,5

SEDIMENTATION OF POWDER SUSPENSION IN WATER WITH WATER/POWDER RATIO OF 0.5

Czas, min Time, min	Sedymentacja, cm ³ * i % Sedimentation, cm ³ * and %	
	Objętość cieczy nad zawiesiną pyłową, cm ³ Volume of liquid above powder suspension, cm ³	Objętość cieczy nad zawiesiną pyłową, jako % objętości początkowej Volume of liquid above powder suspension, as % of initial volume
0	0	0,0
10	2	1,2
20	4	2,4
30	4	2,4
40	5	3,0
50	6	3,6
60	6	3,6
70	7	4,2
80	8	4,8
90	10	6,0
100	12	7,1
110	16	9,5
120	18	10,7
130	20	11,9
140	20	11,9
150	21	12,5
160	22	13,1
170	22	13,1
180	22	13,1

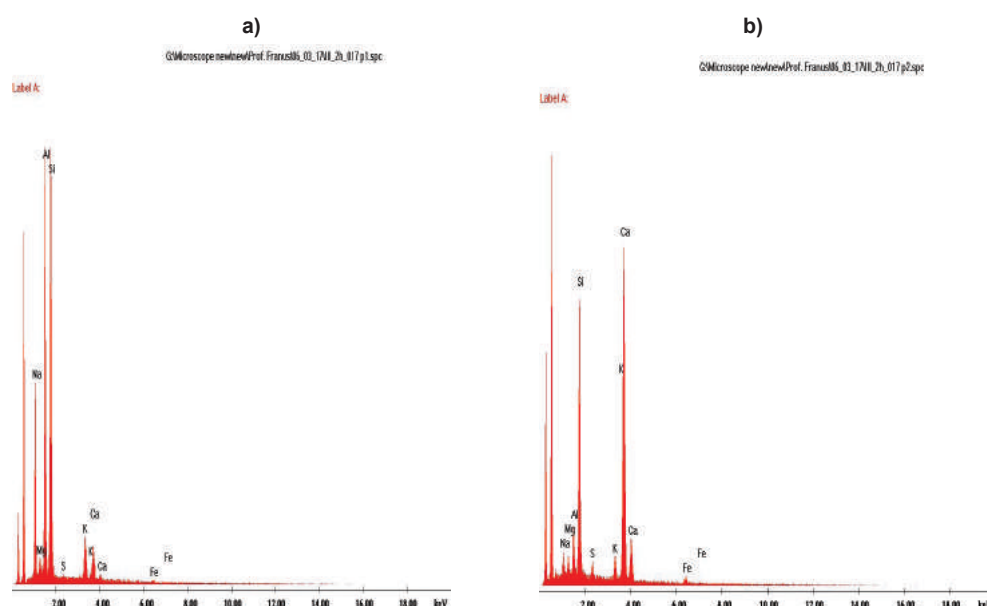
*Początkowa objętość zawiesiny pyłowej 168 cm³

*Initial volume of powder slurry was 168 cm³



Rys. 6. Mikrostruktura zaczynu po 2h hydratacji: a) zaczyn cementowy bez dodatku pyłu bazaltowego, b) zaczyn cementowy z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego; w obu przypadkach widać powstawanie zewnętrznej fazy C-S-H

Fig. 6. Paste microstructure after 2 hours of hydration: a) cement paste without basalt powder additive, b) cement paste with 20% basalt powder; the formation of external C-S-H phase is visible in both cases



Rys. 7. Mikroanaliza rentgenowska w punktach zaznaczonych na rysunku 6: a) punkt 1 – kryształ albitu, b) punkt 2 – nietypowa faza C-S-H, o małym stosunku molowym Ca/Si

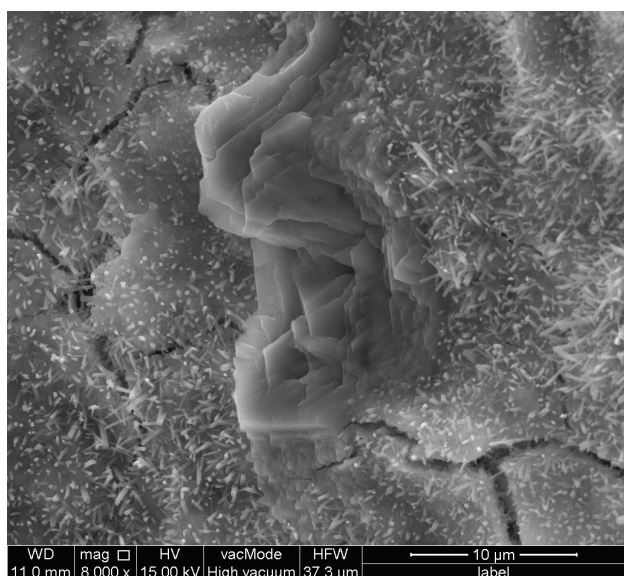
Fig. 7. X-ray microanalysis at the points indicated in Fig. 6: a) point 1 – albite crystal, b) point 2 – non-typical C-S-H phase with a low molar Ca/Si ratio

3.2. Mikrostruktura zaczynu cementowego

Zmiany mikrostruktury zaczynu cementowego bez dodatku pyłu bazaltowego oraz z różną jego zawartością pokazano na rysunkach 6-22. Wykonano także mikroanalizy rentgenowskie niektórych faz.

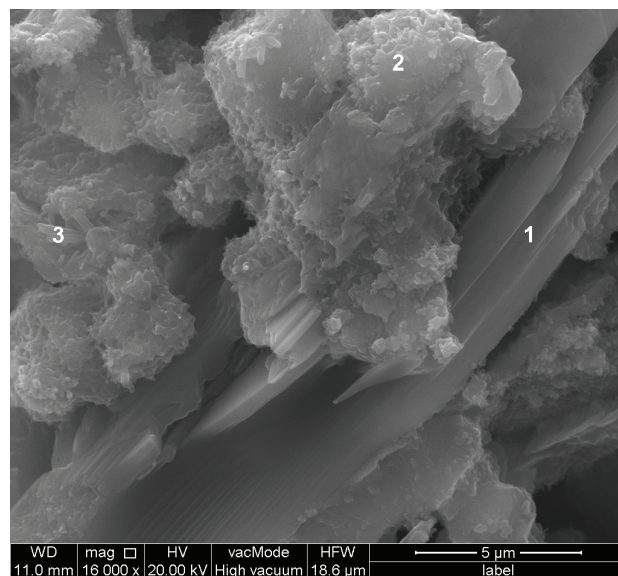
Badania pod mikroskopem skaningowym wykazały, że po dwóch godzinach hydratacji, zarówno na powierzchni ziaren cementu jak i cząstek pyłu bazaltowego [rysunki 6 i 7] powstaje zewnętrzna faza C-S-H. Można było zresztą tego oczekiwać na podstawie badań Srivener i Pratta (27). Występuje również ettringit w postaci

The main peak of the cement itself is clearly indicated as the starting point of the bending of the falling part of the curve due to the formation of ettringite which is not visible on other curves. The first effect of wetting heat also lasts a little longer on these curves. On the other hand, there is no increase in hydration heat caused by an increase in the w/c ratio caused by a much later reaction of powders with the solution in paste pores. Such influence is described by Scrivener et al. (11), when slag or quartz is added, defining it as a 'filler' effect. More powder, namely 30% and 40%, caused a non-typical process of decreasing the rate of heat hydration,



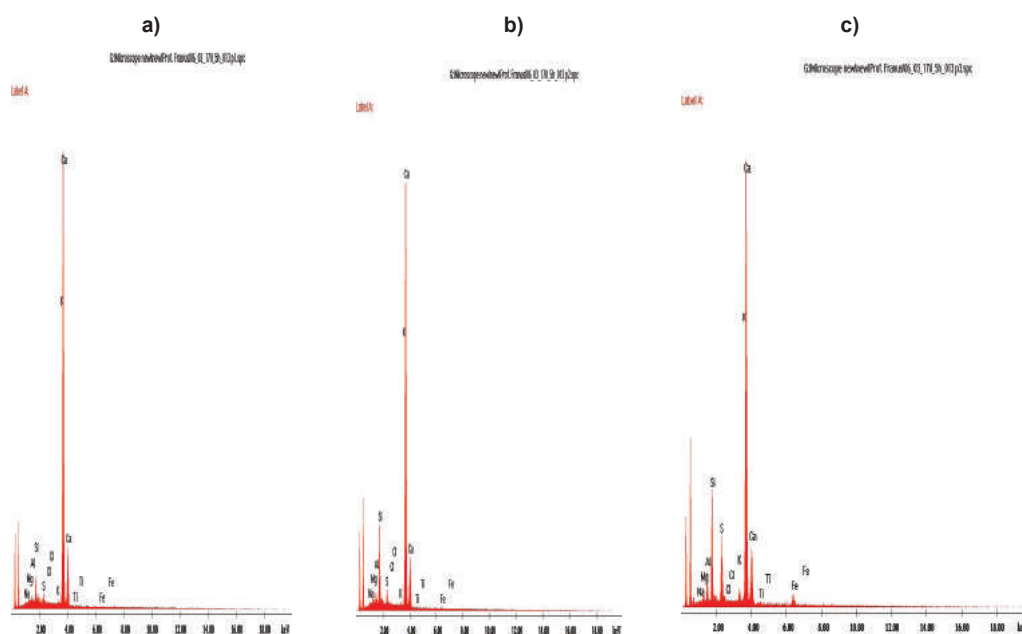
Rys. 8. Mikrostruktura zaczynu cementowego bez dodatku pyłu bazaltowego po 2h hydratacji. Widoczne skupienie pręcików ettringitu oraz heksagonalne płytki portlandytu, tworzące typowy dla tej fazy konglomerat

Fig. 8. Microstructure of cement paste without basalt powder additive after 2 hours of hydration. Visible concentration of ettringite rods and hexagonal portlandite plates forming a conglomerate typical for this phase



Rys. 9. Mikrostruktura zaczynu cementowego bez dodatku pyłu bazaltowego po 5h hydratacji

Fig. 9. Microstructure of cement paste without basalt powder additive after 5 hours of hydration



Rys. 10. Mikroanalizy rentgenowskie w punktach zaznaczonych na rysunku 9: a) portlandyt – punkt 1, b) faza C-S-H przypuszczalnie w otoczeniu amorficznego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – punkt 2, c) faza C-S-H o analogicznym składzie, jednak bogatsza w AFm – punkt 3

Fig. 10. X-ray microanalysis at points indicated in Fig. 9: a) portlandite – point 1, b) C-S-H phase presumably in an amorphous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ environment – point 2, c) C-S-H phase similar in composition, but richer in AFm – point 3

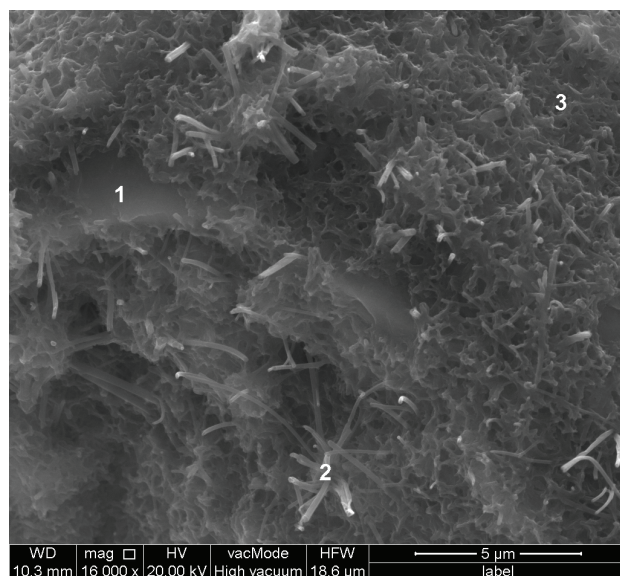
pręcików o heksagonalnym pokroju, o przypadkowej orientacji względem powierzchni ziaren, co także wynika z badań Scrivener i Pratta (27). Występowanie tych hydratów na cząstkach pyłu bazaltowego wykazuje, że powierzchnia pyłu pełni rolę heterozarodków. W zaczynie cementowym bez dodatku pyłu bazaltowego widoczne są także heksagonalne płytki portlandytu [rysunek 8], które nie występują w zaczynie z pyłem, w którym okres indukcji jeszcze

which is clearly visible on the curves [Fig. 3]. The main peak lasts as if it was longer, until about 8 hours. Therefore, the reduction of hydration heat is lower than the powder addition by 5% to 7% after 24 hours, and by 4% to 5% after 44 hours. This shows that the process of cement hydration was slightly accelerated. It cannot be excluded that this is due to the gradual release of absorbed water by powder particles after such a long period of time.

się nie skończył. Według Scrivener (11) krystalizacja portlandytu występuje po zakończeniu tego okresu.

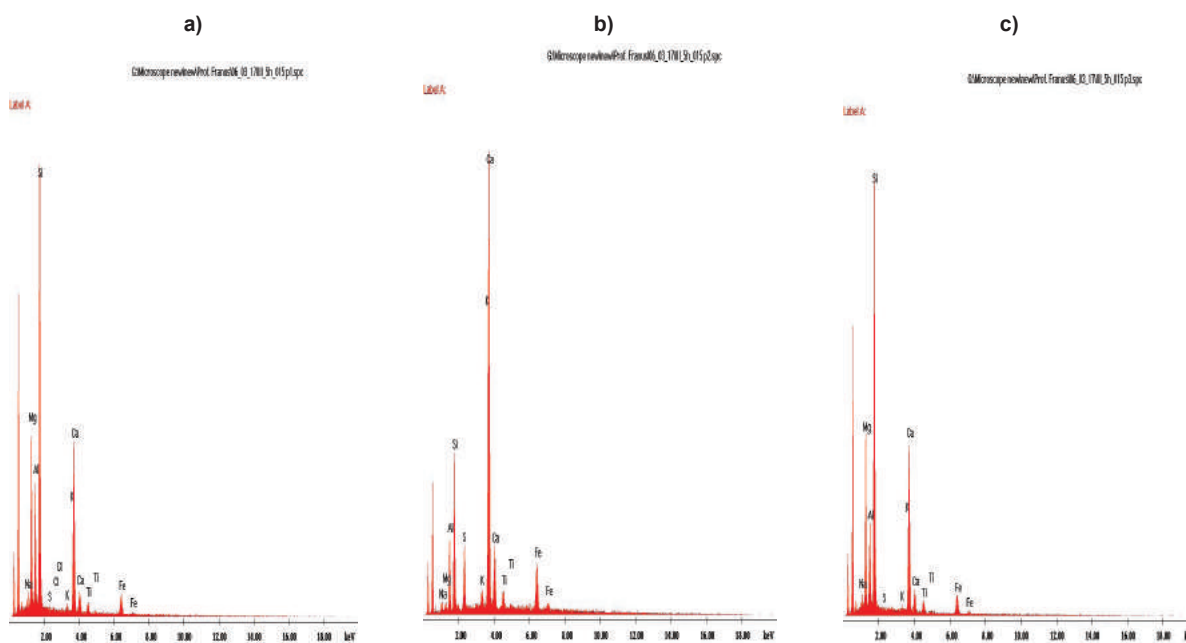
Jak wynika z obrazu mikrostruktury pokazanej na rysunku 6 powierzchnia cząstek pyłu nie stanowi uprzywilejowanych miejsc powstawania zewnętrznej fazy C-S-H. Jak można było przypuszczać faza ta powstaje głównie na powierzchni ziaren cementu.

Po 5 godzinach powierzchnia ziaren cementu oraz pyłu bazaltowego jest już w większym stopniu pokryta produktami hydratacji. Po okresie indukcyjnym, w wyniku przyspieszenia hydratacji tworzy się szybko faza C-S-H oraz portlandyt. Morfologia fazy C-S-H powstającej na ziarnach cementu i pyłu bazaltowego różni się nieznacznie. Powierzchnia ziaren cementu jest bardziej równomiernie pokryta fazą C-S-H [rysunki 9 i 10]. Natomiast w przypadku bazaltu widoczne są również wyrastające promieniście na powierzchni ziarna pyłu włókniste formy fazy C-S-H [rysunki 11-14]. W zaccynie cementowym bez dodatku pyłu bazaltowego występują heksagonalne płytki portlandytu, których nie znaleziono w zaccynie z pyłem bazaltowym [rysunki 15 i 16]. Przedstawiony na rysunku 17 obraz mikrostruktury matrycy cementowej wyraźnie wskazuje na zarodkowanie fazy C-S-H na ziarnach pyłu bazaltowego.



Rys. 11. Mikrostruktura zaccynu cementowego z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego po 5h hydratacji

Fig. 11. Microstructure of cement paste with 20% basalt powder additive after 5 hours of hydration



Rys. 12. Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarach oznaczonych na rysunku 11: a) kryształ diopsydu – punkt 1, b) faza C-S-H – punkt 2, c) kryształ diopsydu – punkt 3

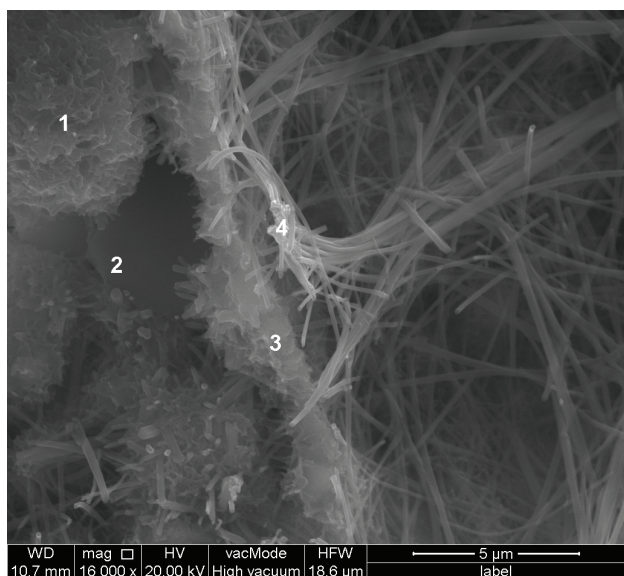
Fig. 12. X-ray microanalysis in microareas indicated in Figure 11: a) diopside crystal – point 1, b) C-S-H phase – point 2, c) diopside crystal – point 3

Skład fazy C-S-H jest nietypowy; zawiera ona bardzo mało SiO_2 , natomiast jest bardzo duży udział monosiarczanu. Występują także pręciki ettringitu, jednak ilość ich nie wzrosła w stosunku do zaccynu po 2 h hydratacji.

W punkcie 1 widać mikrokryształki portlandytu, na których, jak to wynika z mikroanalizy, utworzyło się trochę fazy C-S-H – mikroanaliza na rysunku 14a. Mikrostruktura zaccynu pokazana na rysunku 13 zawiera fazę C-S-H o bardzo nietypowej morfologii złożonej z bardzo długich pręcików. Morfologia ta jest bardzo

In order to explain the very small effect of the “apparent” increase in w/c ratio on cement hydration rate, the properties of powders were investigated. The BET-designated specific surface area of powders is very large, namely $5 \text{ m}^2/\text{g}$. As a result, it can be assumed that powder will adsorb a significant amount of water on grain surface and form a stable slurry.

This was tested experimentally by preparing a suspension with a water/powder ratio of 0.5 to observe the rate of powder sedimentation by measuring the formation of clear water layer (Table 5).



Rys. 13. Mikrostruktura zaczynu cementowego z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego po 5h hydratacji

Fig. 13. Microstructure of cement paste with 20% basalt powder additive after 5 hours of hydration

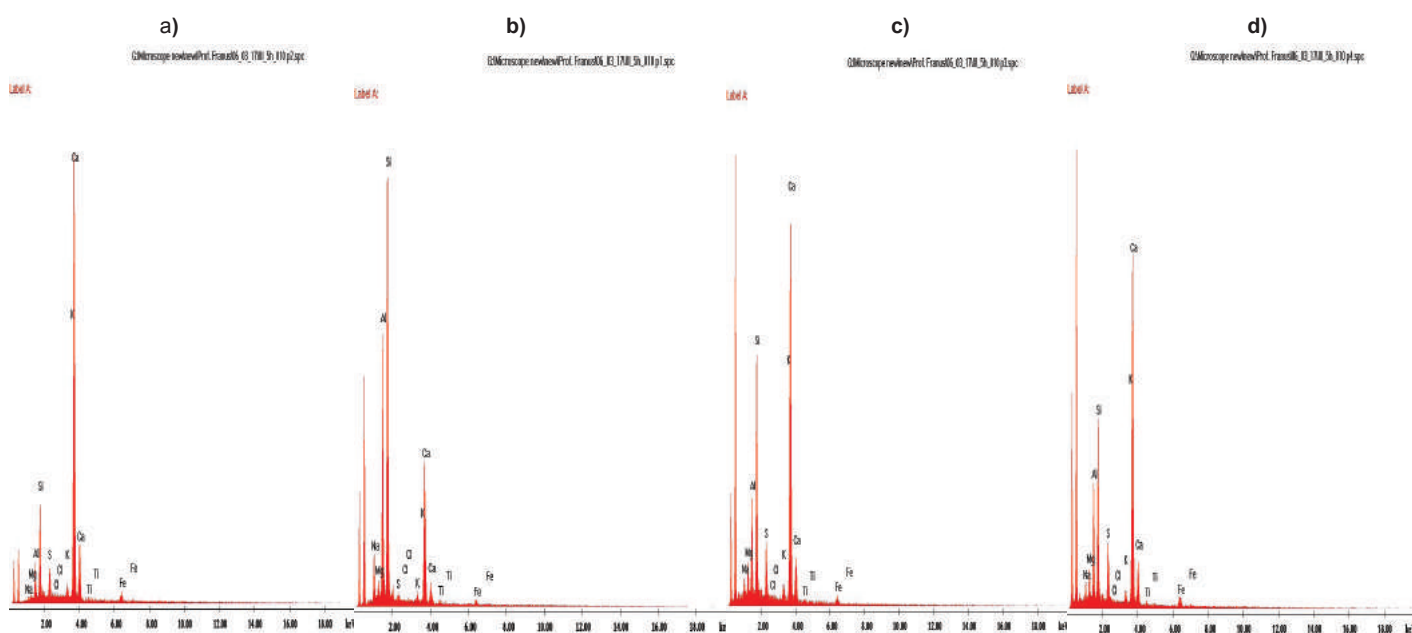
For comparison, water content in cement paste with a w/c ratio of 0.5 was checked; and a “literature” result was obtained showing that cement bound the quantity of water corresponding to a w/c ratio of about 0.4.

Powder sedimentation process [Fig. 5] fully confirms the assumption that it forms a long-lasting suspension, adsorbing large volumes of water over a long period of time. Gradual water release, rising to 3% after 40 minutes, enables, however, a slight acceleration of cement hydration. This explains the unusual behavior of basalt powder as a filler.

3.2. Microstructure of cement paste

Changes in the microstructure of cement paste without basalt powder additive and with its different content are shown in Figs. 6-22. X-ray microanalysis of some phases were also performed.

Examination under a scanning microscope showed that both on the surface of cement grains and basalt powder particles [Figs. 6 and 7] an external C-S-H phase was formed after two hours of hydration. This could have been expected based on the Scrivener



Rys. 14. Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarach oznaczonych na rysunku 13: a) faza C-S-H na kryształkach portlandytu – punkt 1, b) anortyt z pewnym udziałem albitu – punkt 2, c) faza C-S-H o dużym udziale AFm – punkt 3, d) faza C-S-H? o nietypowej morfologii – punkt 4

Fig. 14. X-ray microanalysis in microareas indicated in Fig. 13: a) C-S-H phase on portlandite crystals – point 1, b) anortite with some albite share – point 2, c) C-S-H phase with a high AFm share – point 3, d) C-S-H? with a non-typical morphology – point 4

zbliżona do pręcików syngenu pokazywanych przez Richartza (28). Jednak skład chemiczny tej fazy jest zupełnie inny: $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ i w mikroanalizie jest także siarka i potas, a otoczenie mogło zmienić wynik. Miejsce wykonywania analizy nie daje bowiem warunków do jej jednoznacznego określenia.

Po 24 godzinach hydratacji mikrostruktura obu analizowanych zaczynów cementowych jest bardzo podobna. Konglomeraty fazy C-S-H są zwarte, często o morfologii „plastra pszczelego”, natomiast ettringit występuje w formie typowych wydłużonych pręcików [rysunki 19-22].

and Pratt studies (27). Ettringite, in the form of rods of hexagonal cross-section with random orientation towards grain surface, is also present, which also results from Scrivener and Pratt studies (27). The presence of these hydrates on basalt powder particles shows that the powder surface acts as hetero-nuclei. In case of cement paste without basalt powder additive there are also hexagonal portlandite plates [Fig. 8], which do not occur in paste with powder where the induction period is not over yet. According to Scrivener (11), portlandite crystallization occurs after the end of this period.

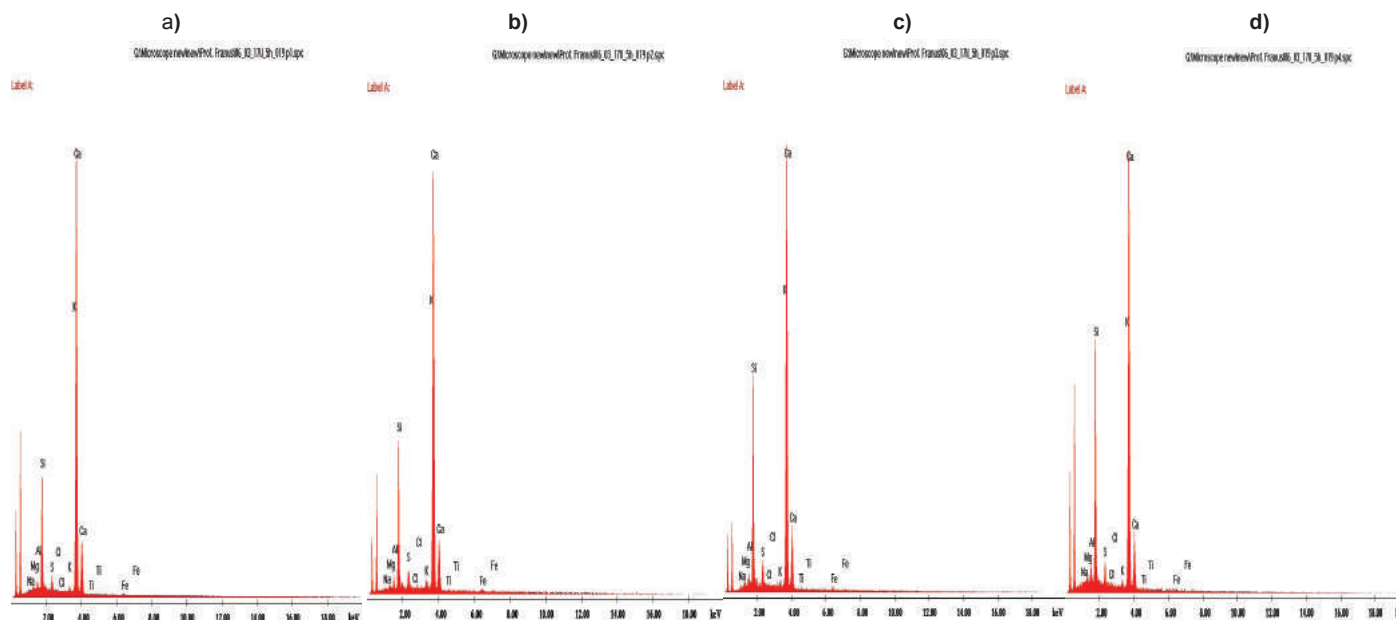


Rys. 15. Mikrostruktura zaczynu cementowego bez pyłu bazaltowego po 5h hydratacji

Fig. 15. Microstructure of cement paste without basalt powder after 5 hours of hydration

As shown in the picture of the microstructure in Fig. 6, the surface of powder particles do not represent privileged formation sites for the external C-S-H phase. As it could be assumed, this phase is formed mainly on the surface of cement grains.

After 5 hours the surface of cement grains and basalt powder is already covered with hydration products to a greater extent. After the induction period, the C-S-H phase and portlandite are quickly formed as a result of hydration acceleration. The morphology of C-S-H phase formed on cement grains and basalt powder is slightly different. The surface of cement grains is covered more evenly with C-S-H phase [Figs. 9 and 10]. In the case of basalt, though, the rods of the C-S-H phase, which grow radially on the surface of powder particles, are also visible [Figs. 11–14]. The cement paste, without basalt powder addition, contains hexagonal portlandite plates which were not found in the basalt powder paste [Figs. 15 and 16]. The image of the cement matrix microstructure shown in Fig. 17 clearly indicates the nucleation of the C-S-H phase on the surfaces of basalt powder particles.



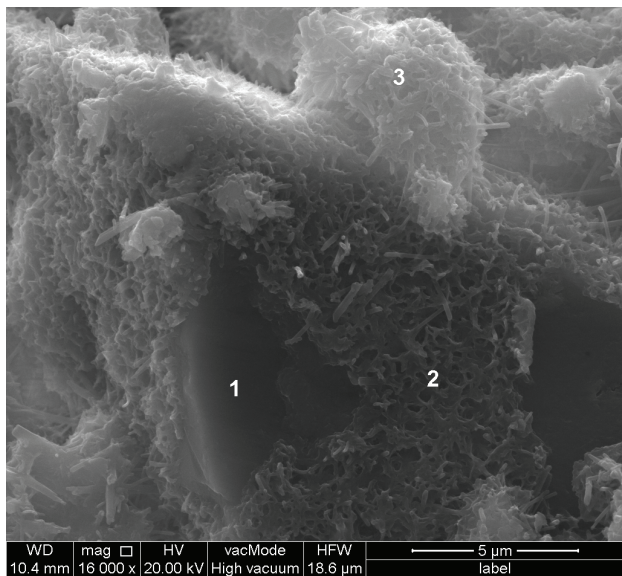
Rys. 16. Mikronaliza rentgenowska w mikroobszarach oznaczonych na rysunku 15: a) cienka warstewka fazy C-S-H na kryształce portlandytu, mieszanina z AFm – punkt 1, b) to samo w punkcie 2, c) zewnętrzna faza C-S-H, mieszanina z małą ilością AFm na ziarnie cementu – punkt 3, c) zewnętrzna faza C-S-H bardzo zbliżona do poprzedniej, bogatsza w krzem – punkt 4

Fig. 16. X-ray microanalysis in microareas indicated in Figure 15: a) thin layer of C-S-H phase on portlandite crystal, mixture with AFm – point 1, b) the same in point 2, c) external C-S-H phase, mixture with low AFm amount on cement grain – point 3, c) external C-S-H phase very similar to the previous one, but richer in silicon – point 4

Wyniki dotyczące wpływu dodatku pyłu bazaltowego na czas wiązania oraz wodozadržność cementu przedstawiono odpowiednio na rysunku 23 oraz w tabelicy 6. Pył bazaltowy w niewielkim stopniu wpływa na czas wiązania, a tym samym na hydratację cementu. Dodatek pyłu wynoszący 10% nieznacznie przyspieszył początek wiązania cementu. Natomiast koniec wiązania był najszybszy w przypadku spoiwa zawierającego 20% pyłu. Pozostałe spoiwa miały taki sam czas końca wiązania, niezależnie od zawartości pyłu.

The composition of C-S-H phase is unusual as it contains very little SiO_2 with a very high share of monosulfate. Ettringite rods are also present, but their number did not increase in relation to the paste after 2 hours of hydration.

In point 1 one can see portlandite microcrystals, on which, as it results of microanalysis, some C-S-H phase was formed — it is presented in Fig. 14a. The paste microstructure shown in Fig. 13 contains a C-S-H phase with a very non-typical morphology



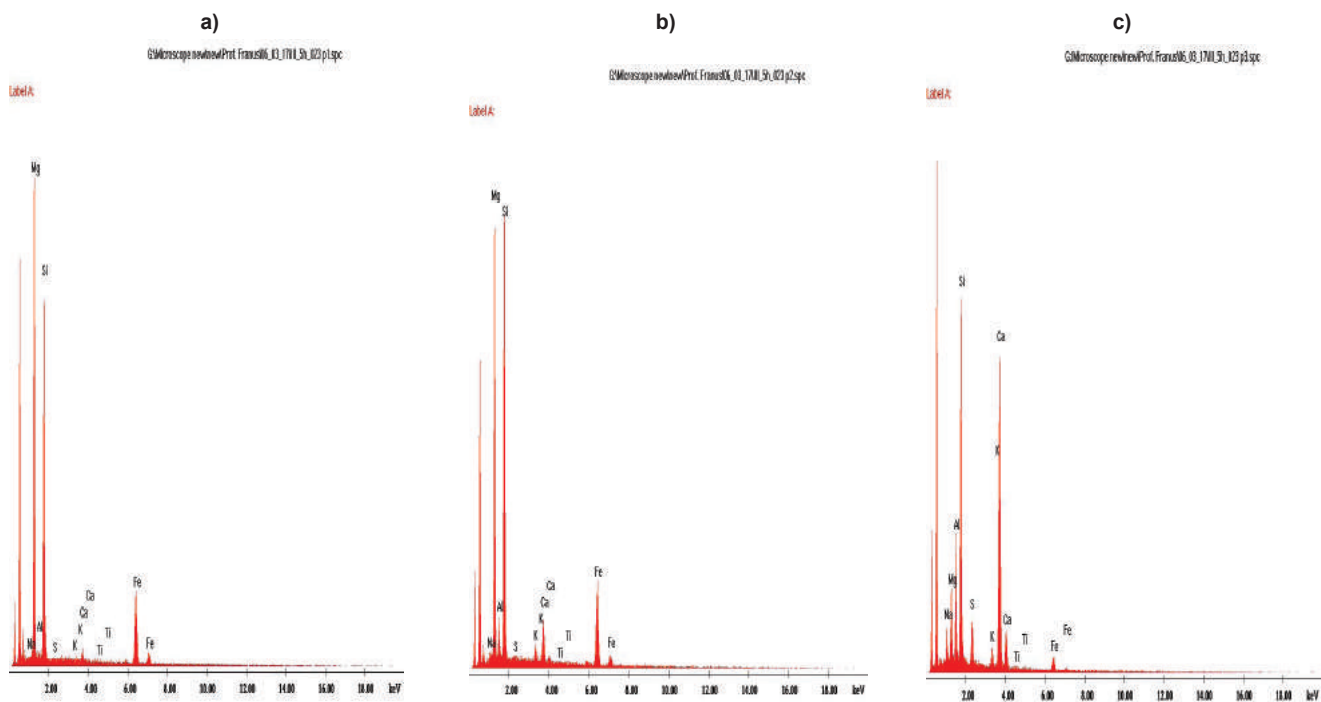
Rys. 17. Mikrostruktura zaczynu cementowego z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego po 5h hydratacji; widoczne pojedyncze pręciki ettringitu

Fig. 17. Microstructure of cement paste with 20% basalt powder additive after 5 hours of hydration, individual ettringite rods visible

consisting of very long rods. This morphology is very similar to the syngenite rods shown by Richartz (28). However, the chemical composition of this phase is completely different: $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, but sulfur and potassium are also present in the microanalysis and the environment may have changed the result. The place where the analysis was carried out does not guarantee suitable conditions for its unambiguous definition.

The microstructure of both analyzed cement pastes is very similar after 24 hours of hydration. C-S-H phase conglomerates are compact, often of "honeycomb" morphology, while ettringite the typical elongated rods is formed [Figs. 19–22].

The results related to the effect of basalt powder addition on setting time and the binder water demand are shown in Fig. 23 and Table 6, respectively. Basalt powder has little effect on setting time and thus on cement hydration. 10% of powder additive slightly accelerated the beginning of cement setting. Whereas the end of setting was the fastest in case of a binder containing 20% of basalt powder. The remaining binders had the same final setting time, regardless of the basalt powder content.

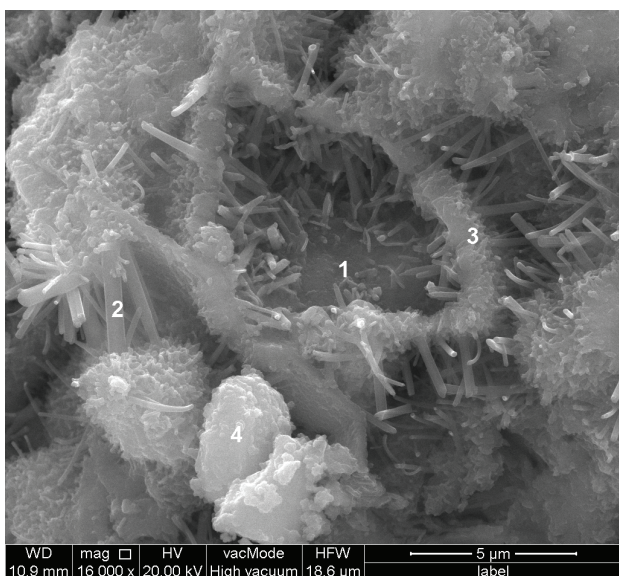


Rys. 18. Mikroanalizy rentgenowskie w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 17: a) kryształ oliwinu – punkt 1, b) cienka warstewka fazy C-S-H na kryształach diopsydu – punkt 2, c) warstewka fazy C-S-H na kryształach diopsydu o dużym udziale AFm – punkt 3

Fig. 18. X-ray microanalysis in microareas indicated in Fig. 17: a) diopside crystal – point 1, b) thin layer of C-S-H phase on olivine crystal – point 2, c) layer of C-S-H phase on diopside crystal with a high AFm share – point 3

Stwierdzono również, że dodatek pyłu bazaltowego ma stosunkowo mały wpływ na wodożądność cementu. Przy 20% udziale pyłu wodożądność zwiększyła się tylko o 1,4%, a w przypadku 30% o 3,5% w stosunku do cementu bez dodatku pyłu. Jednak dodatek 40% pyłu zwiększył wodożądność o 7%. Oznacza to, że pył bazaltowy przy dodatku nie przekraczającym 30% nie powinien wpłynąć niekorzystnie na konsystencję zaprawy, lub mieszanki betonowej.

It was also found that the basalt powder has a relatively minor effect on binder water demand. With a 20% powder share water demand increased only by 1.4%, and with 30% powder share – by 3.5%, compared to cement without powder addition. However, 40% powder addition increased water demand by 7%. This means that basalt powder additive not exceeding 30% should not adversely affect the consistency of mortar or concrete mix.



Rys. 19. Mikrostruktura zaczynu cementowego bez pyłu bazaltowego po 24h hydratacji; znacznie liczniejsze, dobrze wykształcone pręciki ettringitu, na przykład punkt 2

Fig. 19. Microstructure of cement paste without basalt powder additive after 24 hours of hydration; much larger, well-formed ettringite rods, e.g. point 2

Tablica 6 / Table 6

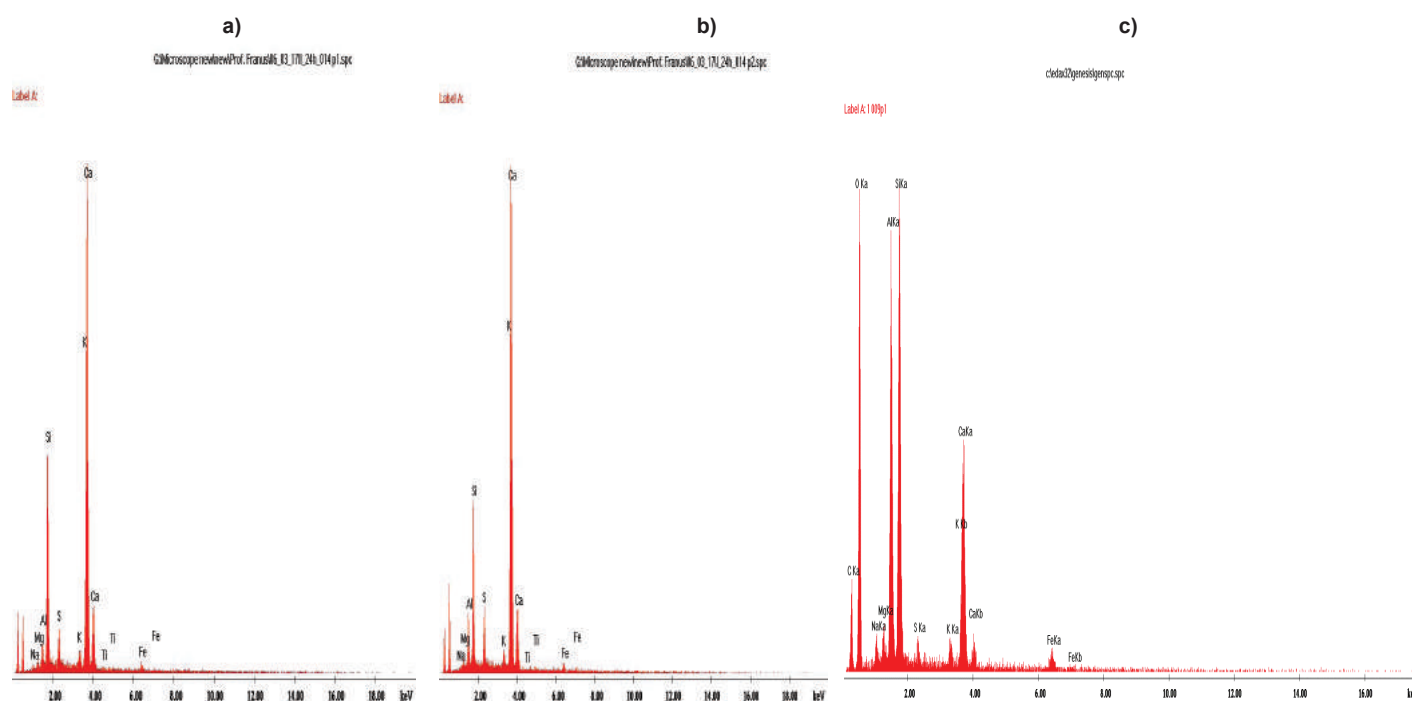
WPŁYW PYŁU BAZALTOWEGO NA WODOŻĄDNOŚĆ CEMENTU

THE INFLUENCE OF BASALT POWDER ON CEMENT WATER DEMAND

Oznaczenie cementu Cement designation	Wodożądność, % Water demand, %
Z0	28,6
Z10	28,6
Z20	29,0
Z30	29,6
Z40	30,6

4. Summary

Basalt powder additive has minor effect on the rate of cement hydration, and as the share of basalt powder in the binder increases, the induction period is prolonged even more. Hydration heat is also lower, but the decrease in the hydration rate is slowed down probably due to the gradual release of absorbed water by powder particles.



Rys. 20. Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarach zaznaczonych na rysunku 19: a) i b) faza C-S-H – punkty 1 i 3 , c) ettringit – punkt 2.

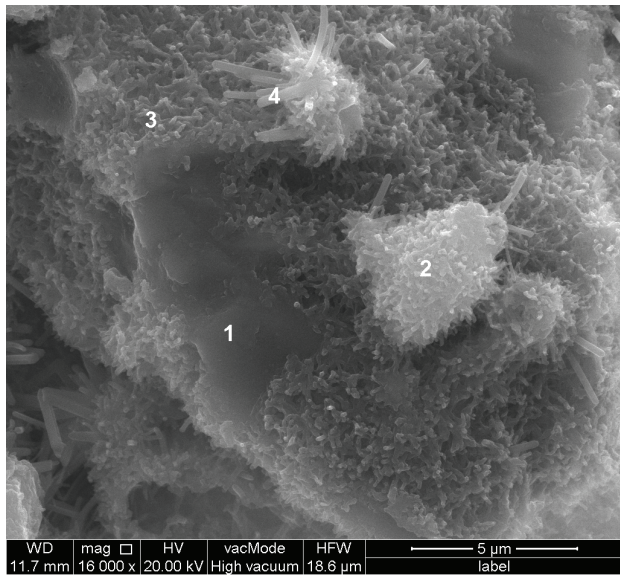
Fig. 20. X-ray microanalysis in microareas indicated in Fig. 19: a) i b) C-S-H phase – points 1 and 3 , c) ettringite – point 2

4. Podsumowanie

Dodatek pyłu bazaltowego ma bardzo mały wpływ na szybkość hydratacji cementu, a nawet w miarę zwiększania udziału pyłu bazaltowego w spoiwie wydłużeniu ulega okres indukcji. Zmniejsza się także ciepło hydratacji, jednak spadek szybkości hydratacji jest powolny, prawdopodobnie w związku ze stopniowym uwalnianiem zaadsorbowanej wody przez cząstki pyłu.

Basalt powder has a huge specific surface area of 5 m²/g and therefore adsorbs water to form a durable suspension. As a result, it may cause the increase of cement water demand, especially with higher powder addition.

Basalt powder has minor effect on the paste microstructure, but the hydrates are also formed on the surfaces of these particles, especially external C-S-H phase and ettringite. The formation of



Rys. 21. Mikrostruktura zaczynu cementowego z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego po 24 h hydratacji

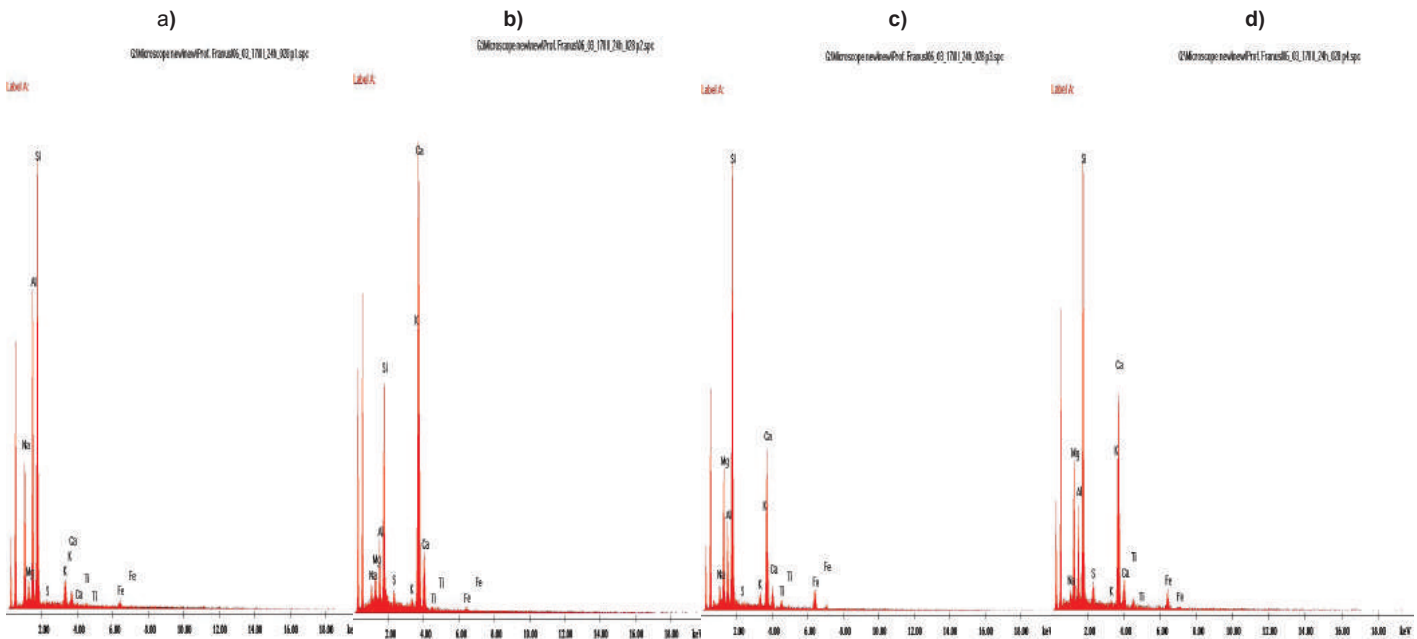
Fig. 21. Microstructure of cement paste with 20% basalt powder additive after 24 hours of hydration



Rys. 23. Wpływ pyłu bazaltowego na czas wiązania cementu

Fig. 23. The influence of basalt powder on cement setting time

C-S-H phase on these surfaces shows that they play the role of heteronuclei for this phase.



Rys. 22. Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarach oznaczonych na rysunku 21: a) kryształ albitu – punkt 1, b) faza C-S-H na kryształce albitu – punkt 2, c) minerał z grupy smektytu – punkt 3, d) warstewka fazy C-S-H na powierzchni tego minerału – punkt 4

Fig. 22. X-ray microanalysis in microareas indicated in Fig. 21: a) albite crystal – point 1, b) C-S-H phase on albite crystal – point 2, c) mineral from smectite group – point 3, d) layer of C-S-H phase on the mineral surface – point 4

Pył bazaltowy ma ogromną powierzchnię wynoszącą około 5 m²/g w związku z czym adsorbując wodę tworzy trwałą zawiesinę. W związku z tym może powodować wzrost wodożądności cementu, szczególnie przy większym jego dodatku.

Pył bazaltowy ma niewielki wpływ na mikrostrukturę zaczynu spoiwowego, gdyż na powierzchniach jego cząstek także powstają hydraty, przede wszystkim zewnętrzna faza C-S-H oraz ettringit. Powstawanie na tych powierzchniach fazy C-S-H wykazuje, że odgrywają one rolę heterozarodków dla tej fazy.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Wyd. Polski Cement, PWN, Kraków, Warszawa 2010.
2. H. Uchikawa, Effect of blending components on hydration and structure formation, 8th ICCI, 1, Rio de Janeiro, 250-280 (1986).
3. Y. Knop, A. Peled, R. Cohen, Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties, *Constr. Build. Mater.*, 71, 26-34 (2014).
4. M.A. Abdelaziz, S. Abd El-Aleem, M.W. Menshawy, Effect of fine minerals in local quarry dust of limestone and basalt on the properties of Portland cement paste and mortars, *Intern. J. Eng. Res. Tech.*, 3, 6, 1038-1056 (2014).
5. L. Laibao, Y. Yunsheng, Z. Wenhua, Z. Zhiyong, Z. Lihua, Investigating the influence of basalt as mineral admixture on hydration and microstructure formation mechanism of cement, *Constr. Build. Mater.*, 48, 434-440 (2013).
6. M.E.I. Saraya, Study physico-chemical properties of blended cements containing fixe amount of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study., *Constr. Build. Mat.*, 72, 104-112 (2014).
7. I. Soroka, N. Setter, The effect of fillers on strength of cement mortars, *Cem. Concr. Res.*, 7, 449-456 (1977).
8. C. Yuksel, A. Mardani-Aghabaglou, A. Beglarigle, H. Yazici, K. Ramyar, O. Andic-Cakir, Influence of water/powder ratio and powder type on alkali-silica reactivity and transport properties of self-consolidating concrete, *Mater. Struct.*, 49, 289-299 (2016).
9. B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.*, 41, 1244-1256 (2011).
10. E. Berodier, K. Scrivener, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 3764-3773 (2014).
11. K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 45, 38-56 (2015).
12. E. Berodier, Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration, Thèse EPFL, N° 6417 (2015).
13. W.A. Gutteridge, J.A. Dalziel, Filler content: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part I. A fine non-hydraulic filler, *Cem. Concr. Res.*, 20, 778-782 (1990).
14. V. Rahhal, R. Talero, Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions, *Cem. Concr. Res.*, 35, 1285-1291 (2005).
15. V.S. Ramachandran, Zhang Chun-Mei, Dependence of fineness of calcium carbonate on the hydration behaviour of tricalcium silicate, *Durab. Build. Mat.*, 4, 45-66 (1986).
16. A. Nonat, A.Ch. Courault, D. Damidot, Nowy model opisujący zmiany stosunku Ca/Si w C-S-H ze zmianami stężenia CaO w roztworze, *Cement Wapno Beton*, 5, 184-191 (2001).
17. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cem. Concr. Res.*, 42, 1579-1589 (2012).
18. S. Garrault, L. Nachbaur, A. Nonat, w „Ceramika” (red. K. Przybylski), t. 61, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2000.
19. E. Berodier, K. Scrivener K., Impact of filler on hydration kinetics, 32nd Cement and Concrete Science Conference, 17-18 September 2012, Queen's University Belfast.
20. E.H. Kadri, R. Duval, Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, *ACI Materials Journal*, 99, 2, 138-142 (2002).
21. V.L. Bonavetti, E.F. Irassar, The effect of stone dust content in sand, *Cem. Concr. Res.*, 24, 3, 580-590 (1994).
22. V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, *Cem. Concr. Res.*, 31, 6, 853-859 (2001).
23. K. De Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cem. and Concr. Res.*, 41, 279-291 (2011).
24. J. Stark, B. Möser, F. Bellmann, Nucleation and growth of C-S-H phases on mineral admixtures, *Advances in Construction Materials*, C.U. Grosse, Springer Berlin Heidelberg, 531-538 (2011).
25. A. Garbacik, S. Grzeszczyk, W. Kurdowski, Wpływ rodzaju cementu na reakcje kruszyw z fazą ciekłą zaczynu, 54 *Konf. Nauk. KILiW PAN*, 5, 283-292 (2008).
26. P. Wyszomirski, T. Szydłak, Drobne frakcje ziarnowe z przeróbki bazaltów i ich przydatność w ceramice, *Mining Sci.-Min. Agg.*, 23, 1, 201-213 (2016).
27. K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Microstructural studies of the hydration of C₃A and C₄AF independently and in cement paste, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 35, 207-219 (1984).
28. W. Richartz, Einfluss des K₂O-Gehaltes und des Sulfatisierungsgrads auf das Erstarren und Erhärten des Zementes, *ZKG Intern.*, 39, 12, 678-687 (1986).