

## **Wpływ dużej zawartości pyłu krzemionkowego na mikrostrukturę zaczynu**

MICROSTRUCTURE OF CEMENT PASTE CONTAINING LARGE AMOUNT OF SILICA FUME

### **Streszczenie**

W niniejszym artykule opisano wpływ 30 i 50% udziału pyłu krzemionkowego w spoiwie na hydratację i zachodzące w jej wyniku przemiany fazowe oraz na powstającą mikrostrukturę zaczynu. Spoiwa wykonano z cementu CEM I z dodatkiem pyłu krzemionkowego. Kinetykę hydratacji określono metodą mikrokalorymetryczną. Przemiany fazowe śledzono analizując skład fazowy zaczynów o różnym czasie hydratacji metodą dyfraktometrii rentgenowskiej i termogravimetryczną. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej zbadano mikrostrukturę. Na podstawie niniejszych badań stwierdzono, że na skutek dodania dużej zawartością pyłu krzemionkowego, po 28 dniach hydratacji może się wytworzyć zaczyn o charakterystycznej mikrostrukturze i składzie fazowym, różniąc się tym od innych zaczynów cementowych. Przyczynami tego są reakcje pucolanowe oraz proces karbonatyzacji. Potwierdzono również, wpływ znacznych ilości mikrokrzemionki na tempo przemian fazowych zachodzących podczas hydratacji.

### **Abstract**

This article describes the effect of 30 and 50% presence of silica fume in a binder on the hydration process and its result: phase transitions and microstructure. The binders were made of CEM I cement with the silica fume addition. The hydration kinetics was determined by the micro-calorimetric method. The phase transitions were followed by analyzing the phase composition of paste with different hydration times by X-ray diffractometry and thermogravimetry method. The microstructure was examined using scanning electron microscopy. Based on the present study, it was found that due to a high content of silica dust, after 28 days of hydration, the microstructure and phase composi-

tion of pastes may be significantly differ than characteristic for other cement pastes. The pozzolanic reaction and the carbonation process are responsible for this. The influence of significant amounts of microsilica on the rate of phase changes occurring during the hydration was also confirmed.

## 1. Wprowadzenie

Wykorzystywanie dodatków mineralnych do produkcji spoiw i betonów jest popularną praktyką [1–10]. Najczęściej w tym celu stosowane są granulowane żużle wielkopiecowe, popioły lotne oraz pył krzemionkowy. Spośród nich pył krzemionkowy odgrywa znaczącą rolę, gdyż jest on kluczowym składnikiem pozwalającym na wykonywanie betonów bardzo- i ultrawysokowartościowych [2–5, 11].

Od chwili jego pierwszego zastosowania w latach 50 nastąpił gwałtowny rozwój betonu, pod względem wytrzymałości na ściskanie jaką może on osiągnąć [3–5, 12]. Korzystny wpływ pyłu krzemionkowego na właściwości mechaniczne betonu związany jest z jego specyficznymi cechami. Posiada on bardzo drobne ziarna, dzięki czemu posiada powierzchnię właściwą mieszczącą się w granicach od 13 000 do 20 000 m<sup>2</sup>/kg [2]. Dzięki temu w zaczynie i betonie może wypełniać puste przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami cementu. Wypełnia też przestrzenie w bezpośrednim sąsiedztwie kruszywa zapobiegając powstawaniu strefy kontaktowej zaczyn-kruszywo o zmniejszonej wytrzymałości, zwiększając również przyczepność zaczynu do kruszywa [2–5]. Dodatkowo pył krzemionkowy wykorzystywany jako dodatek mineralny do cementu składa się co najmniej w 85% z amorficznej krzemionki. W połączeniu z jego znacznym rozdrobnieniem zapewnia mu to właściwości pucolanowe.

Zdolność do łatwego wypełniania pustek pomiędzy innymi składnikami betonu oraz możliwość tworzenia dodatkowej fazy C-S-H w stwardniałym betonie na skutek zachodzenia reakcji puculanowej powodują, że betony z pyłem krzemionkowym są bardziej sztywne. Ograniczeniu ulega ich porowatość kapilarna, która w największym stopniu wpływa na właściwości betonu. Redukcji ulega zarówno ilość, wymiar i objętość porów kapilarnych. Przyczynia się to do poprawy właściwości mechanicznych betonu.

Zwiększona szczelność może też polepszyć trwałość betonu. Utrudnione jest w ten sposób wnikanie substancji agresywnych z środowiska do wnętrza betonu. Beton z pyłem krzemionkowym jest też bardziej trwały ze względu na zużywanie w trakcie reakcji puculanowej Ca(OH)<sub>2</sub> powstałego podczas wiązania cementu i będącego najłatwiej rozpuszczalnym w wodzie składnikiem betonu [2–5, 13].

Wyżej opisane cechy pyłu krzemionkowego nie we wszystkich przypadkach są jednak korzystne. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą pyły krzemionkowe posiadają wysoką wodoządną. Zastosowanie ich jako dodatków mineralnych powoduje, że woda przeznaczona do wykonania betonu w dużym stopniu adsorbowana jest na ziarnach mikrokrzemionki. Skutkuje to zmniejszeniem płynności mieszanki (2–5, 13, 14). W celu zachowania odpowiedniej konsystencji, wymuszone jest stosowanie domieszek uplastyczniających lub upłynniających. Zapotrzebowanie na domieszkę do regulacji reologii rośnie w tym przypadku wraz ze wzrostem zawartości pyłu krzemionkowego w masie spoiwa. Nie musi to jednak zapewnić otrzymanie jednorodnej mieszanki betonowej, w której mogą zachować się aglomeraty pyłu krzemionkowego, które nie w pełni przereagują. Skutkiem będzie pogorszenie wytrzymałości i trwałości materiału.

Zbyt duże ograniczenie zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> w betonie również może być szkodliwe, jeżeli obecne jest w nim zbrojenie. Wodorotlenek wapnia przyczynia się bowiem do wysokiej alkaliczności betonu umożliwiającej pasywację stali. Obniżenie pH betonu na skutek ograniczenia zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> może spowodować, że do depasywacji i korozji zbrojenia wystarczy mniejszy stopień karbonatyzacji [4]. Jednakże migracja dwutlenku węgla przez szczelniejszą mikrostrukturę betonu z pyłem krzemionkowym jest utrudniona, co przeciwdziała zjawisku karbonatyzacji [2, 5].

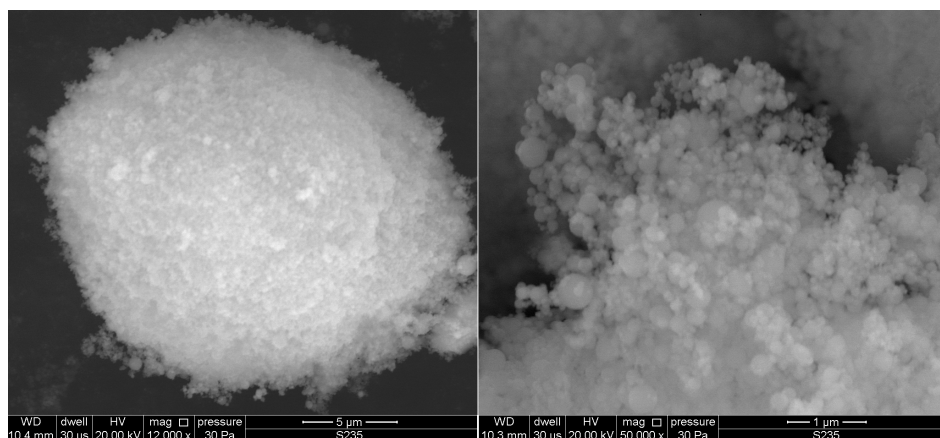
Z uwagi na opisane powyżej negatywne aspekty stosowania mikrokrzemionki, podczas produkcji betonu jej udział w masie spoiwa wynosi na ogół od 3 do 10% [1–5]. Jasiczak et Al. [3] podają, że zastosowanie pyłu krzemionkowego w ilości od 10 do 15% masy cementu jest zasadne, gdy celem jest podwyższenie trwałości betonu z kruszywem podatnym na oddziaływanie alkaliów. Aïtcin [15] podaje, że udział mikrokrzemionki w spoiwie jest optymalny w zakresie od 8 do 10%, chociaż uwzględniając ilość jonów wapnia uwalnianych do roztworu podczas hydrolizy alitu i belitu [2], zaczyn cementowy mógłby teoretycznie spowodować przereagowanie mikrokrzemionki, która stanowiłaby 25–30% spoiwa [5]. Z uwagi na powyższe, zwykle badaniom poddaje się spoiwa, w których zawartość pyłu krzemionkowego nie przekracza 10%, czyli takie jakie znajdują zastosowanie w praktyce [2, 5]. Rzadziej spotyka się badania laboratoryjne, w których stosuje się większe udziały mikrokrzemionki, ale nie przekraczają one zwykle 30% [3, 5, 6]. W stosunku do innych dodatków mineralnych są to małe zawartości. Granulowane żużle wielkopieczowe mogą stanowić nawet do 95% spoiwa [1], a za duży udział popiołu lotnego, uważa się taki, który przekracza 50% [1, 2, 16, 17, 18]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań zaczynów, które sporządzono ze spoiwa, z dodatkiem pyłu krzemionkowego w ilości 30 i 50% masy. Badano wpływ pyłu krzemionkowego na kinetykę hydratacji, mikrostrukturę oraz na powstawanie w zaczynach produktów hydratacji.

## 2. Materiały do badań

Do przeprowadzenia badań użyto zaczynów z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R i pyłu krzemionkowego, których skład został podany w tabeli 1. Zastosowany pył krzemionkowy tworzyły ok. 30  $\mu\text{m}$  aglomeraty kulistych ziaren o średnicy do 0,5  $\mu\text{m}$  (rys. 1). Z tych składników uzyskano 3 spoiwa, z których wykonywano zaczyny, o składzie przedstawionym w tabeli 2. Do wykonania zaczynów użyto wody destylowanej. Próbkę zaczynów wykonano poprzez roztrarcie spoiw z wodą i po czym umieszczano je w foliowych woreczkach. Zaczyn C niezawierający dodatków mineralnych stanowił próbkę odniesienia. Do zaczynu S-3 dodano pył krzemionkowy w górnej ilości (30%), w jakiej jeszcze jest teoretycznie możliwe jego całkowite przereagowanie z jonami wapnia uwalnianymi podczas hydratacji cementu. W zaczynie S-5 zawartość pyłu krzemionkowego 5-krotnie przekraczała ilość w jakiej zwykle się go stosuje. Dorównywała ona ilości, kiedy to mówi się o stosowaniu „dużej zawartości” dodatków mineralnych w kontekście stosowania np. popiołu lotnego krzemionkowego [16, 17, 18].

Tabela 1. Skład zastosowanego cementu i pyłu krzemionkowego [%]

Materiał	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl
Cement	18,66	5,43	2,96	62,00	1,46	3,21	0,95	0,20	0,07
Pył krzemionkowy	93,77	2,36	1,42	0,30	0,84	0,20	1,11	-	-



Rys. 1. Mikrostruktura pyłu krzemionkowego

Tabela 2. Skład zaczynów do badań

Oznaczenie zaczynu	Cement [%]	Mikrokrzemionka [%]	w/s
C	100	0	0,5
S-3	70	30	0,5
S-5	50	50	0,5

### 3. Metody badań

Do badania kinetyki hydratacji wykorzystano metodę kalorymetrii semiadiabatycznej. Badania przeprowadzono na 5 gramowych próbkach spoiwa umieszczanych w foliowych woreczkach, do których następnie dozowano 2,5 ml wody destylowanej. Po zarobieniu takich zaczynów woreczki były szczelnie zamykane i umieszczane w kalorymetrze różnicowym SETARAM. Postęp wydzielania ciepła z hydratyzującego zaczynu badano co minutę przez 45 godzin.

Do określenia składu fazowego zaczynów wykorzystano metodę dyfrakcyjnej analizy różnicowej (XRD) i analizy termicznej (DTA-TG). Z zaczynów przetrzymywanych w szczelnie zamykanych, foliowych woreczkach po 3, 7 i 28 dniach pobierano próbki, które mielono w obecności acetonu i przesiewano przez sito 0,063 mm. Tak uzyskane próbki proszkowe badano w dyfraktogramie rentgenowskim w celu określenia składu fazowego zaczynów. Zastosowano dyfraktometr Empyrean (PANalytica). Analizę przeprowadzono w zakresie kątów  $2\theta$  od 10 do 35°.

Dodatkowo na próbkach 3 i 28-dniowych po analizie rentgenowskiej wykonano analizę termiczną w celu ilościowego określenia wody związanej w produktach hydratacji, zawartości  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CaCO}_3$ . Zastosowano aparat SDT Q600 (TA Instruments). Pomiar prowadzono w zakresie od 20 do 1000 °C, z prędkością grzania 10 °C/min.

Po 28 dniach dojrzewania z zaczynów pobrano próbki do badania mikrostruktury w elektronowym mikroskopie skaningowym Quanta FEG 250 (FEI), wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski EDS (EDAX). Po pobraniu próbek umieszczano je w pojem-

niku z acetonem w celu zatrzymania hydratacji. Analizy przeprowadzono w warunkach niskiej próżni (30 Pa), na próbkach nienapylonych przy pomocy wiązki o napięciu 5 kV.

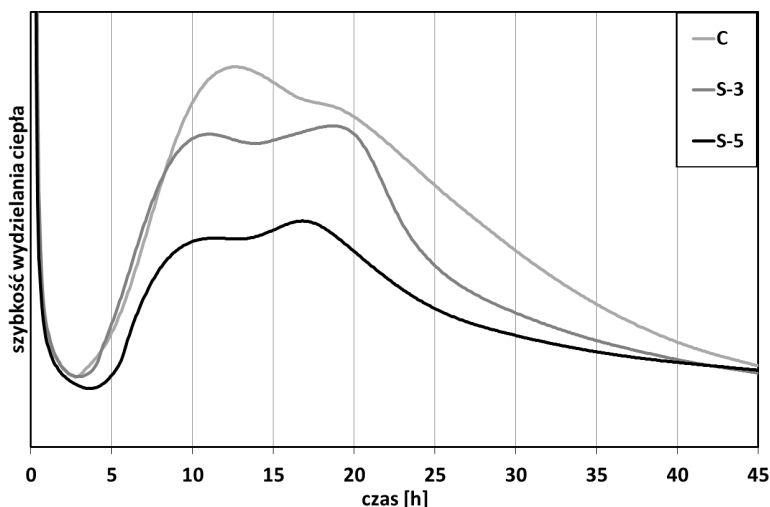
## 4. Opisanie wyników badań

### 4.1. Kinetyka hydratacji

Na rysunku 2 przedstawiono krzywe wydzielania ciepła z zaczynów o różnej zawartości pyłu krzemionkowego, w pierwszych 45 godzinach hydratacji. Nie zaobserwowano na nich przyspieszania wydzielania ciepła na skutek szybszego tempa hydratacji, jaki to efekt jest obserwowany w zaczynach o kilkuprocentowej zawartości pyłu krzemionkowego [5].

W przypadku zastąpienia 30% cementu mikrokrzemionką proces hydratacji, przez pierwsze 8,5 godziny przebiega w tempie zbliżonym do tempa hydratacji cementu bez dodatków mineralnych. Wlicza się w to cały okres indukcji, po którym rozpoczyna się wiązanie zaczynu. Po 8,5 godzinach hydratacji, w przypadku zaczynu z 30% zawartością pyłu krzemionkowego nastąpiło wyraźne spowolnienie wydzielania ciepła, które od tej pory do końca 45-godzinnego okresu badań nie przewyższyło już ilości ciepła emitowanej z próbki odniesienia.

Dla próbki z cementu portlandzkiego, w okresie przyspieszanie reakcji zaobserwowano jedno maksimum, a dla próbek zawierających pył krzemionkowy dwa. Maksimum obserwowane dla zaczynu cementowego i pierwsze maksimum w zaczynach cementowo-pyłowych łączy się z hydratacją krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego [19]. Występują one pomiędzy 10, a 13 godziną hydratacji. Drugie maksimum, jakie bywa obserwowane w zaczynach z dodatkami mineralnymi [6, 8] w zaczynach z pyłem krzemionkowym wystąpiło w okresie między 16, a 19 godziną hydratacji. W tym przypadku połączono je z powstawaniem bogatych w krzem uwodnionych krzemianów wapnia w wyniku zapoczątkowania reakcji pucolanowej [6, 20]. Znane są jednak wyniki badań kalorymetrycznych zaczynów z dużą zawartością pyłów krzemionkowych, w których w okresie przyspieszania reakcji występowało tylko jedno maksimum [5].



Rys. 2. Kinetyka wydzielania ciepła z zaczynów cementowych z mikrokrzemionką

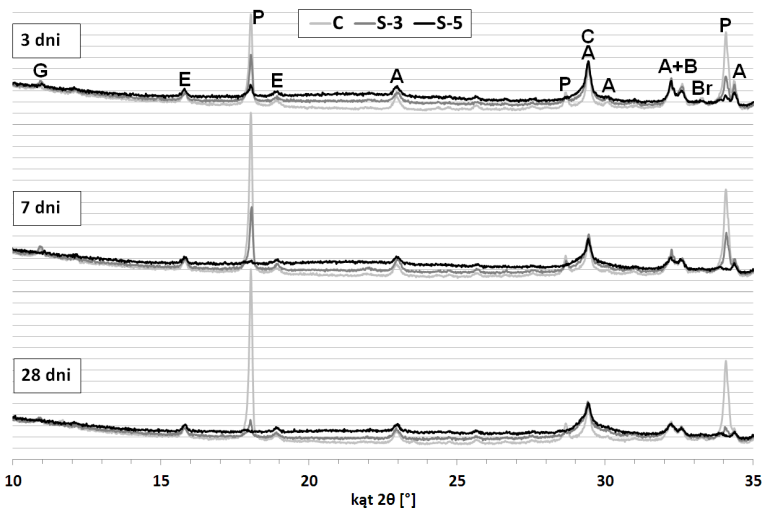
Tabela. 3. Porównanie czasów przemian w zaczynach [min]

Spoivo	C	S3	S5
Okres uśpiania	175	160	220
Pierwsze maksimum	765	675	690
Drugie maksimum	-	1125	1010

W przeprowadzonych badaniach obu zaczynów z dodatkiem mikrokrzemionki drugie z osiągniętych maksimum dominowało nad pierwszym. Było to wyraźniejsze w zaczynie z większym udziałem pyłu krzemionkowego, gdzie zostało też ono szybciej osiągnięte. W przypadku zaczynu z 50% udziałem mikrokrzemionki w zaczynie zaobserwowano znacznie mniejszą ilość wydzielanego ciepła. Wydłużeniu, w stosunku do pozostałych dwóch zaczynów uległ też okres indukcji.

#### 4.2. Skład fazowy

Jakościowy skład fazowy hydratyzujących zaczynów został określony metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Jej wyniki zaprezentowano w formie dyfraktogramów przedstawionych na rysunku 3. W przedstawionym obszarze dyfraktogramów (10 do 35 ° 2θ) występują refleksy charakterystyczne dla faz cementowych, klinkierowych i gipsu występujących w hydratyzującym zaczynie [2]. Najwyraźniejsze różnice występujące pomiędzy poszczególnymi dyfraktogramami dotyczą refleksów portlandytu (2θ = 18,0073; 34,1013 °). W zaczynie cementowym są to najwyraźniejsze refleksy, których intensywność rośnie aż do 28 dnia hydratacji. W miarę, gdy w spoiwie wzrasta udział pyłu krzemionkowego intensywność refleksów portlandytu zaczyna spadać. W przypadku zastąpienia cementu mikrokrzemionką w ilości 30% po początkowym przyroście intensywności refleksów portlandytu w okresie pierwszych 7 dni, następuje ich spadek. Większy, 50% udział pyłu krzemionkowego w spoiwie zapobiega wystąpieniu silnych refleksów od portlandytu



Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynów o różnym wieku i różnej zawartości pyłu krzemionkowego; oznaczenia: A – alit, B – belit, A+B – obszar wspólnych refleksów charakterystycznych dla alitu i belitu, Br – brownmilleryt, E – ettringit, G – gips, P – portlandyt

na dyfraktogramie 3-dniowego zaczynu. W późniejszym okresie, w zaczynach na bazie spoiwa S-5 wykrycie obecności portlandytu było już niemożliwe przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. W takiej sytuacji najintensywniejszy refleks obecny na dyfraktogramie występuje dla kąta  $2\theta \approx 29,5^\circ$ . Może on pochodzić od alitu, ale uwzględniając, że inne, zwykle intensywniejsze refleksy alitu są od niego niższe, można stwierdzić, że w tym miejscu następuje nałożenie się refleksów pochodzących od dwóch faz. Inną fazą, która przy tym kącie ma najintensywniejszy refleks jest kalcyt. W badanych próbkach mógł się on wytworzyć na skutek karbonatyzacji [2].

Zmniejszenie intensywności refleksów portlandytu w zaczynach z pyłem krzemionkowym jest wynikiem mniejszej zawartości cementu, a wraz z tym również alitu i belitu, z których powstaje portlandyt. Przyczynia się do tego również zachodzenie reakcji pucolanowej, w której portlandyt jest zużywany [1, 2].

Porównując uzyskane dyfraktogramy stwierdzono też, że wraz z wzrostem zawartości pyłu krzemionkowego w zaczynach rośnie też poziom tła w zakresie od  $8$  do  $33^\circ$   $2\theta$ . Rozpoczęcie podniesienia tła występuje tym wcześniej im więcej pyłu krzemionkowego występuje w badanej próbce. Zjawisko to jest powodowane obecnością substancji amorficznej w próbce. W badanych zaczynach takimi substancjami są pył krzemionkowy oraz faza C-S-H powstająca w wyniku hydratacji faz klinkierowych i jako produkt reakcji pucolanowej [2, 5].

W celu określenia zawartości wody związanej w fazie C-S-H oraz zawartości portlandytu i kalcytu w próbce wykonano analizę termogravimetryczną zaczynów. Jej wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań termogravimetrycznych

Czas hydratacji	Próbka	Woda związana chemicznie, %	Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , %	Zawartość $\text{CaCO}_3$ , %
3 dni	C	7,43	14,91	4,57
	S3	7,77	5,38	6,22
	S5	8,10	2,30	2,78
28 dni	C	11,92	15,35	4,08
	S3	15,15	2,65	1,17
	S5	15,17	0,00	1,25

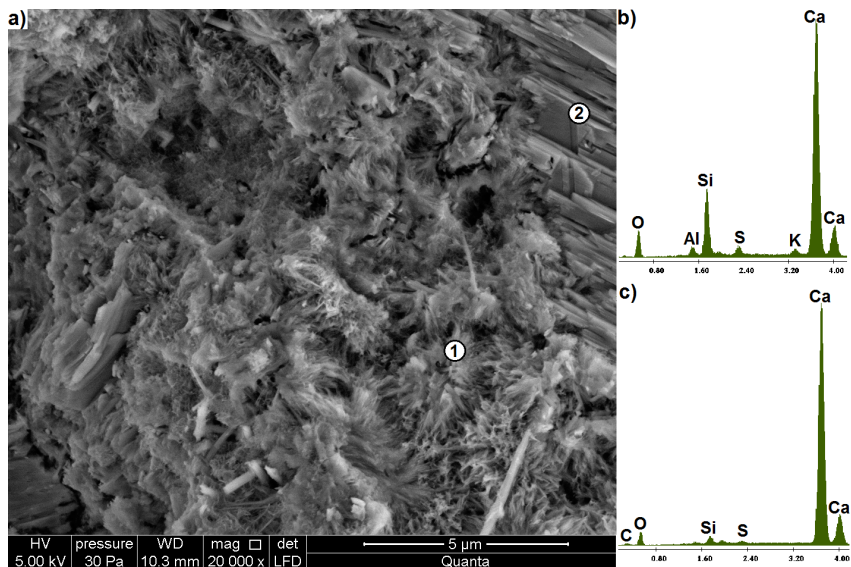
Określona za jej pomocą zawartość portlandytu potwierdza wyniki badań rentgenowskich. Dodatek 30% pyłu krzemionkowego znacząco ogranicza, a 50% całkowicie usuwa portlandyt ze składu fazowego zaczynu po 28 dniach hydratacji.

Zawartość wody związanej w 3-dniowym zaczynie jest zbliżona niezależnie od zastosowanego spoiwa. Zaobserwować można, że rośnie ona jednak wraz z zawartością pyłu krzemionkowego. Różnica w zawartości wody związanej między próbkami z pyłem krzemionkowym i próbką odniesienia pogłębia się znacząco po 28 dniach hydratacji. W tym okresie nie ma jednak istotnej różnicy w zawartości wody związanej pomiędzy zastosowaniem mikrokrzemionki w 30 czy 50%. Wysoka zawartość wody związanej w próbkach z dodatkiem mineralnym wraz z ograniczoną zawartością  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stanowi dowód na zachodzenie reakcji pucolanowej. Stanowi ona bowiem obok procesu hydratacji cementu źródło powstawania fazy C-S-H, która



### 4.3. Mikrostruktura

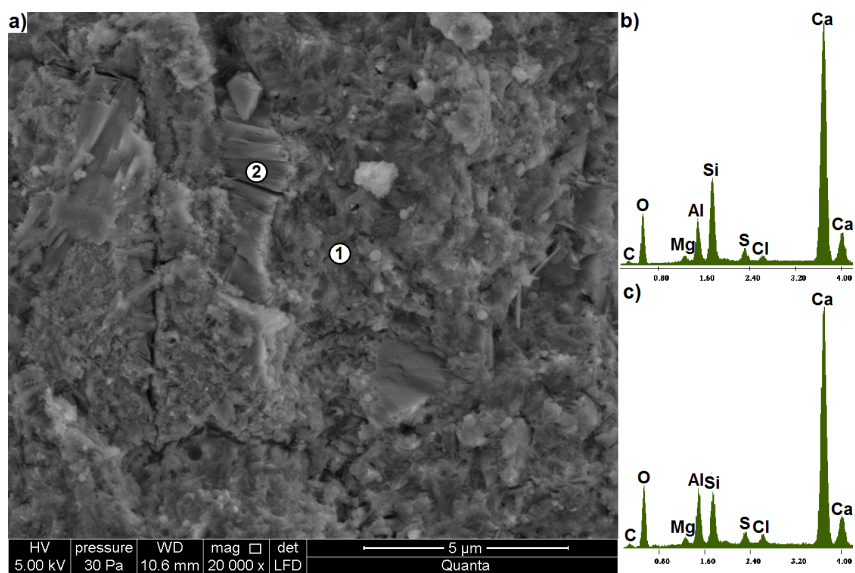
Na rysunkach 4-8 ukazano mikrostruktury zaczynów o różnej zawartości pyłu krzemionkowego. W przypadku próbki odniesienia (rys. 4) zaobserwowano typową strukturę zaczynu cementowego, w której w włóknistej fazie C-S-H (typu I wg Diamonda) [2] poprętykana jest skupieniami kryształów portlandytu o pokroju płytkowym.



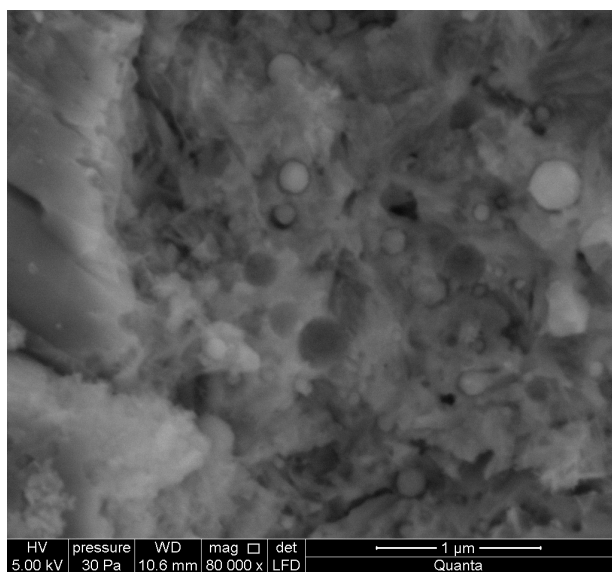
Rys. 4. a) mikrostruktura próbki C z mikroanalizą rentgenowską w punkcie b) 1, c) 2

Mikrostruktura zaczynu z 30% dodatkiem pyłu krzemionkowego jest bardziej zbita niż mikrostruktura próbki odniesienia (rys. 5). Zamiast włóknistej fazy C-S-H występuje amorficzna faza C-S-H typu III szelniej wypełniająca dostępna przestrzeń. Widoczne są również płytkowe kryształy portlandytu, którego obecność potwierdza wyniki poprzednich badań. Oprócz nich stwierdzono obecność kulistych, nieprzereagowanych ziaren pyłu krzemionkowego [5], które mogą występować w większych skupieniach (rys. 6.). Nie tworzą jednak zbitych aglomeratów, przez co ich dalsza reakcja z zachowanym portlandytem nadal jest możliwa w dalszym okresie hydratacji.

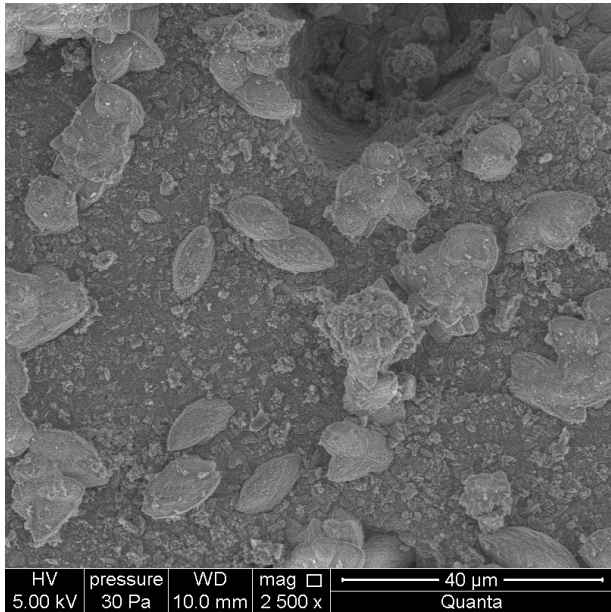
Zaczyn, do którego sporządzenia wykorzystano spoiwo z 50% zawartością mikrokrzemionki posiada mikrostrukturę najbardziej odbiegającą od mikrostruktury typowych zaczynów cementowych (rys. 7, 8). W i na powierzchni matrycy zaczynu osadzone są wydłużone ziarna o wymiarach ok.  $15 \times 7,5 \mu\text{m}$ . Matryca tego zaczynu posiada zwartą i wyraźnie wykształconą mikrostrukturę. Wykazuje ona też intensywne wskazania od krzemu, co wynika z dużej zawartości pyłu krzemionkowego w zaczynie (rys. 8b).



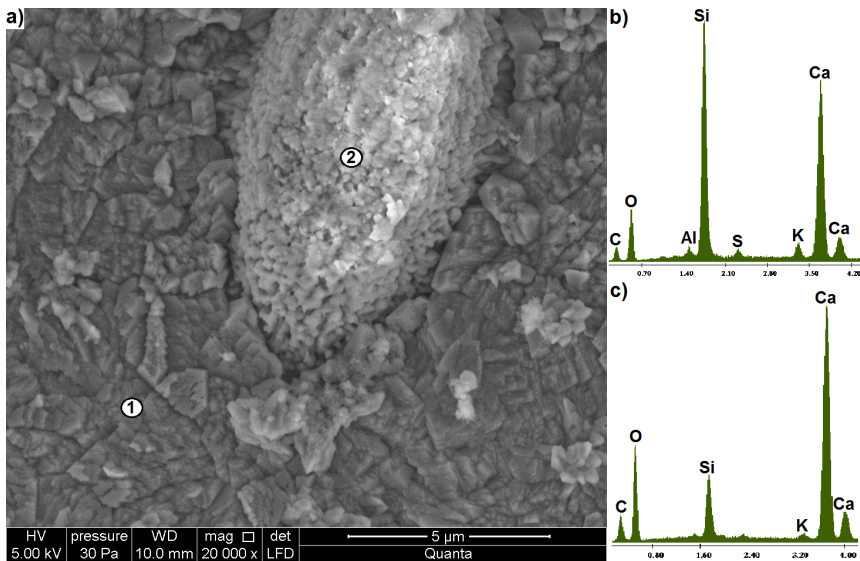
Rys. 5. a) mikrostruktura próbki S-3 z mikroanalizą rentgenowską w punkcie b) 1, c) 2



Rys. 6. Nagromadzenie nieprzereagowanego pyłu krzemionkowego i ślady po jego odspojeniach w zacznym S-3



Rys. 7. Mikrostruktura próbki S-5



Rys. 8. a) mikrostruktura próbki S-5 z mikroanalizą rentgenowską w punkcie b) 1, c) 2

Za dobre wykształcenie matrycy zaczynu może odpowiadać proces karbonatyzacji [2, 5]. Może być to też związane z wprowadzeniem dużej ilości drobnych ziaren pyłu krzemionkowego, na którego powierzchni mogły powstawać zarodki fazy C-S-H. O zachodzeniu procesu karbonatyzacji świadczy obecność w matrycy zaczynu elipsoidalnych

skupień drobnych kryształów, którymi po przybliżeniu okazały się wydłużone ziarna (rys. 8c). Skupienia te cechują się podwyższonymi wskazaniami od wapnia i węgla, przez co utożsamiono je z węglanem wapnia powstającym w procesie karbonatyzacji. W podobnej formie węglan wapnia może wykrystalizować się podczas biomineralizacji [21]. Równocześnie jedynie w mikrostrukturze tego zaczynu nie stwierdzono obecności portlandytu, co potwierdza wyniki analizy fazowej. Wynikać to może przede wszystkim z zachodzenia reakcji pucolanowej [2–5, 13]. Uzyskana mikrostruktura matrycy zaczynu odbiega jednak od tej jaką obserwuje się w przypadku typowej karbonatyzacji [22, 23]. Jest bardziej zwarta i nie występują w niej duże kryształy kalcytu. Również podczas prowadzenia badań składu fazowego nie stwierdzono by w zaczynie z 50% udziałem pyłu krzemionkowego węglan wapnia występował w podwyższonej ilości. Można to tłumaczyć znacznie ograniczoną zawartością cementu, a tym samym mniejszą zawartością krzemianów wapnia (alitu i belitu), z których w trakcie hydratacji powstaje portlandyt będący produktem wiązania najłatwiej ulegającym karbonatyzacji.

## 5. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają, że obecność pyłu krzemionkowego w spoiwie ma istotny wpływ na zaczyn cementowy. Jest on tym większy im większa jest jego zawartość. Podobnie jak w pracy Nocuń-Wczelik [5] stwierdzono, że 50% dodatek mikrokrzemionki przyczynia się do obniżenia emisji ciepła z hydratyzującego zaczynu, wydłuża okresu indukcji i przyspieszenia wystąpienia pierwszego maksimum na krzywej kalorymetrycznej. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono jednak, w obu zaczynach z pyłem krzemionkowym, wystąpienie drugiego maksimum, utożsamianego z rozpoczęciem reakcji pucolanowej [6, 20]. Maksimum to występowało tym szybciej im większa była zawartość mikrokrzemionki w spoiwie. Reakcja pucolanowa jakiej ulega pył krzemionkowy stanowi podstawową przyczynę wystąpienia różnic w składzie fazowym i mikrostrukturze badanych zaczynów. W jej wyniku zużywany jest  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  powstający podczas hydratacji faz klinkierowych. W porównaniu do wyników badań przedstawionych przez Jasiczaka i Mikołajczaka [4] spoiwo z 30% zawartością pyłu krzemionkowego potrzebowało dłuższego okresu by po początkowym przyroście zawartości portlandytu rozpoczął się jego spadek na skutek reakcji pucolanowej. Mimo to w badaniu 28-dniowych zaczynów uzyskano, podobną, około 1% zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Zwiększając zawartość pyłu krzemionkowego do 50%, portlandyt jest szybciej zużywany i po 28 dniach nie da się już wykryć jego obecności w zaczynie. W zaczynach z 30% mikrokrzemionki Jasiczaka i Mikołajczaka [4] stwierdzili zanik obecności portlandytu dopiero po 60 dniach. To wraz, z przyspieszeniem wystąpienie drugiego maksimum na krzywej kalorymetrycznej świadczy o przyspieszeniu zachodzenia reakcji pucolanowej. Portlandyt w zaczynie z 50% dodatkiem pyłu krzemionkowego mógł być zużywany zarówno na skutek reakcji pucolanowej, jak i karbonatyzacji, o czym świadczy obecność węgla wapnia. Po wyczerpaniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  karbonatyzacji może ulec faza C-S-H, czego skutkiem jest uzyskanie szczelnej, dobrze wykształconej mikrostruktury.

## Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2012 Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [2] W. Kurdowski: Chemia cementu i betonu, SPC, Kraków 2010.
- [3] J. Jasiczak, A. Wdowska, T. Rudnicki: Betony ultrawysokowartościowe – właściwości, technologie, zastosowanie, Polski Cement, Kraków 2008.
- [4] J. Jasiczak, P. Mikołajczak: Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
- [5] W. Nocuń-Wczelik: Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2005.
- [6] P. Czapik, M. Cebulski, The properties of cement mortar with natural zeolite and silica fume additions, *Structure and Environment* 10 (2018) (in press).
- [7] W. Nocuń-Wczelik, M. Nowak, E. Kapelusznia: Lightweight mortars with expanded perlite modified by admixtures, *Structure and Environment* 9 (2017) s. 102-111.
- [8] P. Czapik, M. Czechowicz: Effects of natural zeolite particle size on the cement paste properties, *Structure and Environment* 9 (2017) s. 180-190.
- [9] A. Kotwa, E. Spychał: Influence of mineral additives properties of concrete, *Structure and Environment* 8 (2016) s. 15-20.
- [10] Z. Owsiak, A. Wójcik: The influence of co-combusted biomass-coal fly ash on limiting alkali-silica reaction, *Structure and Environment* 6 (2014) s. 26-31
- [11] O. Koutný, D. Snoeck, F. Van Der Vurst, N. De Belie: Rheological behaviour of ultra-high performance cementitious composites containing high amounts of silica fume, *Cement and Concrete Composite* 88 (2018) s. 29-40.
- [12] L. Czarnecki, W. Kurdowski: Tendencje kształtujące przyszłość betonu, *Budownictwo, Technologie, Architektura* (2007) s. 50-55.
- [13] C. Wolska-Kotańska: Wzrost odporności korozyjnej betonu pod wpływem pyłów krzemionkowych, *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* 1 (2001) s. 63-71.
- [14] G. Rutkowska, M. Sobczak, Beton modyfikowany pyłami krzemionkowymi, *Acta Scientiarum Polonorum. Technica Agraria* 13 (2014) s. 3-18.
- [15] P.C. Aitcin: Trwały wysokowartościowy beton – sztuka i wiedza, *Konferencja Dni Betonu, Szczyrk, 8-10 października 2002*, s. 7-36.
- [16] E. Horszcharuk, P. Brzozowski, Properties of underwater concretes containing large amount of fly ashes, *Proc. of Creative Construction Conference 2017, Primoste, Chorwacja, 19-22 czerwiec 2017*, s. 87-104.
- [17] A. Ślosarczyk, T. Adamczuk, M. Wojtkowiak, T. Kania, A. Kasperkowiak, Kształtowanie wybranych właściwości fizykomechanicznych betonów samozagęszczalnych z dużą ilością popiołów lotnych, *Monografie Technologi Betonu: IX Konferencja „Dni Betonu 2016”* 1, s. 729-740.
- [18] T.R. Naik, S.S. Singh, M.M. Hossain, Permeability of concrete containing large amounts of fly ash, *Cement and Concrete Research* 24 (1994) s. 913-922.
- [19] M.-H. Zhang, K. Sisomphon, T.S. Ng, D.J. Sun: Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes, *Construction and Building Materials* 24 (2010) s. 1700-1707.
- [20] H.F.W. Taylor: *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.
- [21] H. Deng, S. Wang, X. Wang, C. Du, X. Shen, Y. Wang, F. Ciu, Two competitive nucleation mechanisms of calcium carbonate biomineralization in response to surface functionality in low calcium ion concentration solution, *Regenerative Biomaterials* 2 (2015) s. 187-195.
- [22] W. Piasta, Analysis of carbonate and sulphate attack on concrete structures, *Engineering Failure Analysis* 79 (2017) s. 606-614.
- [23] W. Grzmil, Z. Owsiak, Wpływ karbonatyzacji betonu samozagęszczającego się z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego na wybrane jego właściwości, *Cement Wapno Beton* 18 (2013) s. 137-144.

