



MICHAŁ A. GLINICKI¹⁾

RÓŻA KRZYWOBLÓCKA-LAURÓW²⁾

ZBIGNIEW RANACHOWSKI³⁾

MARIUSZ DĄBROWSKI⁴⁾

JOLANTA WOŁOWICZ⁵⁾

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF CONCRETE MODIFIED WITH ADDITION OF CALCAREOUS FLY ASH

ANALIZA MIKROSTRUKTURY BETONÓW MODYFIKOWANYCH DODATKIEM POPIOŁÓW LOTNYCH WAPIENNYCH

STRESZCZENIE. Przedstawiono wyniki badań mikrostruktury i składu fazowego próbek dziewięciu rodzajów betonu, wykonanych bez i z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych z węgla brunatnego Bełchatów. Popiół lotny wapienny (W) dodawano do mieszanki betonowej w stanie nieuzdatnionym lub po domieleniu, zastępując 30% masy spoiwa. Wykorzystano metodę mikroskopii skaningowej, termicznej analizy różnicowej oraz mikroindentacji wielokrotnej. Omówiono charakterystyczne cechy mikrostruktury betonów i przeanalizowano wpływ dodatków popiołowych na zawartość wody związanej i portlandytu w matrycach cementowych. Przedyskutowano efektywność dodatków popiołowych na podstawie rezultatów mikroindentacji i wytrzymałości betonu na ściskanie.

SŁOWA KLUCZOWE: mikroindentacja, mikrostruktura, popiół lotny wapienny, portlandyt, skład fazowy, woda związana, wytrzymałość.

ABSTRACT. The investigation of concrete microstructure and phase composition was performed on concrete specimens produced with and without calcareous fly ash obtained from Bełchatów Power Station. The used calcareous fly ash (designated "W") was either unprocessed or ground to assumed specific surface and added to concrete mix to substitute 30% of the binder by weight. The following testing methods were used in this research: scanning electron microscopy, differential thermal analysis (DTA) and multiple microindentation. The characteristic features of the investigated microstructures are discussed and the effect of calcareous fly ash on the content of non-evaporable water and portlandite in cement matrix is analysed. The results of microindentation and compressive strength testing were used as the basis for evaluation of the efficiency of calcareous fly ash added to concrete mix.

KEYWORDS: calcareous fly ash, microindentation, microstructure, non-evaporable water, phase composition, portlandite, strength.

DOI: 10.7409/rabdim.013.013

¹⁾ Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; mglinic@ippt.pan.pl (✉)

²⁾ Instytut Techniki Budowlanej w Warszawie; r.laurów@aster.pl

³⁾ Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; zranach@ippt.pan.pl

⁴⁾ Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; mdabrow@ippt.pan.pl

⁵⁾ Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie; jwolowi@ippt.pan.pl

1. WSTĘP

Do projektowania betonów konstrukcyjnych wykorzystuje się znane zależności między rodzajem i zawartością składników mieszanki betonowej oraz wytrzymałością i innymi właściwościami inżynierskimi betonu. Zasadnicze znaczenie mają właściwości spoiwa aktywnego w układzie z wodą, które po stwardnieniu tworzy matrycę kompozytu. Wprowadzenie aktywnych dodatków mineralnych do mieszanki betonowej powoduje modyfikacje właściwości matrycy, zwłaszcza w strefach kontaktu z ziarnami kruszywa. Do wyjaśnienia relacji składniki – właściwości kompozytu wykorzystuje się opis mikrostruktury i składu fazowego matrycy [1, 2], ale najczęściej jest to opis jakościowy, a nie ilościowy. Wpływ aktywnych dodatków mineralnych na mikrostrukturę i skład fazowy produktów hydratacji cementu omówiono w przeglądowej publikacji [3]. Skutkiem dodawania popiołów lotnych krzemionkowych do cementu portlandzkiego jest zazwyczaj zmniejszenie zawartości portlandytu, zwiększenie zawartości uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H o zredukowanym stosunku Ca/Si oraz faz AFm z powodu podwyższonej zawartości Al_2O_3 w popiołach. W zależności od reaktywności popiołów lotnych zmienia się też zawartość ettringitu. Mikrostruktura betonów modyfikowanych dodatkiem popiołów lotnych wapiennych była jak dotąd przedmiotem fragmentarycznych badań. Badania produktów hydratacji cementu z dodatkiem popiołów W [4] wykazały zmniejszenie zawartości ettringitu i zwiększenie zawartości faz AFm, głównie monosiarczanu. W pracy [5] przedstawiono zależności analityczne, określające porowatość matrycy w betonie zmniejszającą się, gdy popiół W stosuje się jako zamiennik części kruszywa, lub pozostającą bez zmian, gdy popiół W stosuje się jako zamiennik części cementu. Rozpoznanie efektów stosowania krajowych popiołów lotnych jest w tym zakresie mniejsze, chociaż znana jest [6, 7] wysoka aktywność popiołów i ich przydatność w technologii cementów wieloskładnikowych.

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie charakterystyki mikrostruktury próbek betonu, wykonanych z dwóch różnych cementów, bez i z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych z węgla brunatnego Bełchatów, jako częściowego zamiennika cementu w spoiwie.

2. OPIS BADAŃ

2.1. METODY BADAŃ

Ze względu na brak w dostępnej literaturze znormalizowanego podejścia do badań i kryteriów oceny składu

1. INTRODUCTION

Structural concrete mixes are designed on the basis of the established relationships between the type and the content of mix constituents and the compressive strength and other performance parameters of concrete. The properties of a hydraulic binder which, upon hardening, forms the cement – matrix of the composite – is of primary importance. Addition of reactive mineral additives to concrete changes the properties of cement matrix, in particular within the matrix-aggregate interfaces. The influence of mix constituents on properties of the composite material is explained by characterization of micro-structure and phase composition of the matrices [1, 2], yet it is most often based on qualitative rather than quantitative analysis. For an overview of the effect of reactive mineral additives on the microstructure and phase composition of the products of cement hydration see the paper [3]. Siliceous fly ash addition to Portland cement generally reduces the amount of portlandite and this is accompanied with an increase in the amount of calcium silicate hydrate C-S-H with reduced Ca/Si ratio and AFm phases due to a higher content of Al_2O_3 in fly ash. Also the content of ettringite varies depending on the reactivity of the fly ash added. So far no comprehensive studies have been carried out to characterize the microstructure of concrete modified with addition of calcareous fly ash. Results of tests [4] showed that the products of hydration of cements incorporating calcareous fly ash included lower amounts of ettringite and higher content of AFm phases, including mainly monosulphate. Papadakis [5] presented analytical relationships whereby the cement matrix porosity decreased when calcareous fly ash was added to substitute aggregate or remained unchanged when it was added to substitute cement. The performance of calcareous fly ashes coming from local sources in Poland has been studied to a lesser extent, yet they have been found to be highly reactive [6, 7] and suitable as constituents of blended cements.

The purpose of this experimental research was to determine the microstructure characteristics of concrete by testing several specimens made of two types of Portland cement, both with and without addition of calcareous fly ash obtained from Bełchatów Power Station as a partial cement substitute.

2. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTS

2.1. TESTING PROCEDURES

Since the available literature does not stipulate any specific testing procedures and criteria for testing the phase

fazowego i mikrostruktury betonu bez i z dodatkami popiołów lotnych wapiennych, zastosowano ogólnie przyjęte metody stosowane do badań składu fazowego i struktury, takie jak analiza makro i mikroskopowa, analiza termiczna [2, 8 - 10] oraz rozwijana metoda mikroindentacji [11 - 12]. Zastosowane metody badań, preparatyka próbek oraz interpretacja uzyskanych wyników były zgodne z opisanymi w literaturze oraz doświadczeniami własnymi.

Analizę makroskopową próbek betonu wykonano okiem nieuzbrojonym na świeżych przełamach próbek. Określono ich zabarwienie oraz wyniki reakcji z roztworem wodnym HCl (1 : 3) i z fenoloftaleiną (1% roztwór w alkoholu etylowym). Przed rozpoczęciem badań próbki zostały wysuszone w temperaturze 40°C do stałej masy.

Analizę mikroskopową wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym typu Zeiss-SUPRA. Z próbek betonu wykonano świeże przełamy, które pokryto warstwą węgla o grubości około 10 nm w urządzeniu Baltec SCD 005 z przystawką CEA 035. Powierzchnia preparatów poddana obserwacjom w SEM wynosiła nie mniej niż 1,0 cm². Zakres stosowanych powiększeń od 400× do 10000×, sporadycznie większych rzędu 25, 50 i 100 tysięcy razy.

Po wysuszeniu próbek betonu do stałej masy mechanicznie wyseparowano z nich zaczyn i przeprowadzono analizę termiczną (DTG, DTA i TG) w urządzeniu SDT Q600 w atmosferze powietrza. Termogramy próbek zostały wykonane w Instytucie Techniki Budowlanej. Zgodnie z [9], [13] w odniesieniu do badanych próbek oznaczono wybrane, następujące składniki:

- zawartość wody związanej w produktach hydratacji cementu – w uwodnionych krzemianach, glinianach i glinosiarczanach wapnia, w skrócie HI,
- zawartość wody związanej w wodorotlenku wapnia, w skrócie HCH,
- zawartość wody związanej w produktach hydratacji i hydrolizy cementu, jako sumę zawartości wody HI i wody HCH,
- zawartości wodorotlenku i węglanu wapnia, obliczone z odpowiednich ubytków masy zaczynów w trakcie analizy termicznej,
- stratę prażenia.

Badania mikroindentacji wielokrotnej przeprowadzono techniką DSI (ang. *Depth Sensing Indentation*), polegającą na ciągłym pomiarze siły nacisku i przemieszczania wglębienia w trakcie procesu wciskania go w próbkę materiału. Wykorzystano stanowisko badawcze zbudowane na

kompozycji i mikrostruktury betonu incorporating calcareous fly ash and reference concrete the following commonly used methods were employed in this investigation: macro and microscopic analysis, thermal analysis [2, 8 - 10] and the developed microindentation method [11 - 12]. The applied testing procedures, conditioning procedures and interpretation of results were all consistent with the literature references and own experiences.

The macrostructure was evaluated by viewing freshly fractured surfaces of specimens with a naked eye. This included determination of colour and effect of reaction with 1 : 3 aqueous solution of hydrochloric acid (HCl) and phenolphthalein (1% solution in ethyl alcohol). The specimens were conditioned at 40°C until obtaining constant weight.

Microscopic evaluation was carried out with Zeiss-SUPRA scanning electron microscope (SEM). Specimens of concrete were split to obtain freshly fractured surfaces, which were coated with a ca. 10 nm carbon coating applied in Baltec SCD 005 apparatus with multiple carbon thread evaporation device. The minimum area of the surfaces subjected to the SEM analysis was 1.0 cm². The magnification factor ranged from 400× to 10 000× generally and greater magnifications of 25 000, 50 000 and 100 000 were used sporadically.

The specimens were dried to constant weight and then the hardened cement paste was separated mechanically for thermal analysis (DTG, DTA and TG) in SDT Q600 apparatus in air environment. The relevant thermograms were developed by ITB. The following parameters were selected for determination according to [9], [13]:

- amount of non-evaporable water in the hydration products, namely: hydrated calcium silicates, hydrated calcium aluminates, and hydrated calcium aluminium sulphates, jointly designated HI,
- amount of non-evaporable water in calcium hydroxide, designated HCH,
- amount of non-evaporable water in the products of cement hydration and hydrolysis calculated as the sum of HI and HCH,
- amounts of calcium hydroxide and calcium carbonate calculated from the loss of weight of cement paste during thermal analysis,
- loss on ignition.

For multiple microindentation analysis the depth sensing indentation procedure was used with continuous

maszynie wytrzymałościowej Lloyd EZ 50, sterowanej przy użyciu oprogramowania Ondio Nexygen [14]. Odpowiednio wycięte i wypolerowane próbki betonu mocowane były na stoliku z możliwością kontrolowanego przesuwu w kierunkach poziomych, z dokładnością do 1 μm . W próbkach każdego betonu wykonywano ponad 150 odcisków wgłębnika według jednoznacznie zdefiniowanego schematu ich położenia względem krawędzi próbki, uzyskując w ten sposób mapę mikrotwardości i współczynnika sprężystości w mikroobszarach. Po zakończeniu mikro-indentacji powierzchnię próbek betonu obserwowano pod mikroskopem stereoskopowym Nikon SMZ800 w celu klasyfikacji odcisków do obszarów matrycy cementowej, ziaren kruszywa lub obszarów niejednoznacznie identyfikowanych (granice ziarno kruszywa – zaczyn, pustki, rysy). Przyporządkowanie odcisków tylko do trzech obszarów było uproszczeniem uzasadnionym wynikami wcześniejszych badań [15].

2.2. MATERIAŁY I PRÓBKİ

Do wykonania próbek betonu zastosowano dwa rodzaje cementu z różnych cementowni: CEM I 42,5 R oraz CEM I 42,5 HSR NA, piasek kopalny, grys amfibolitowy, wodę wodociągową, domieszkę upłynniającą i napowietrzającą oraz popiół lotny wapienny z Elektrowni Bełchatów. Z porównawczej rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej obu cementów wynikało, że cement CEM I 42,5 R zawierał więcej alitu i glinianu trójwapiennego, a mniej faz siarczanowych i tlenku wapnia w porównaniu do cementu CEM I 42,5 HSR NA. Popiół lotny wapienny stosowano jako częściowe zastąpienie masy spoiwa przy założonym arbitralnie współczynniku efektywności $k = 0,4$ lub $0,7$. Skład chemiczny i właściwości fizyczne popiołów lotnych wapiennych omówione we wcześniejszych publikacjach [16, 17]. Mieszanki zaprojektowano przy jednakowych wskaźnikach wodno-spoiwowych w/b ; $b = c + k \cdot a$, przy czym w – masa wody, c – masa cementu, a – masa popiołu lotnego wapiennego. W Tablicy 1 podano skład mieszanek betonowych o konsystencji oznaczonej metodą opadu stożka od 140 mm do 200 mm i zawartości powietrza 4% – 7%. Wykonane próbki betonów w postaci sześciątów o boku 150 mm przechowywano w wodzie przez 28 dni.

Z próbek sześciennych wycięto płytki płaskie i przygotowano zgodnie z procedurą [14] do badania indentacji, a także wyłupano fragmenty betonu do badań makro i mikroskopowych (SEM) oraz w celu wyseparowania zaczynu do badań metodą analizy termicznej. Próbki sześciennie wykorzystano też do oznaczenia wytrzymałości na ściskanie.

measurement of the applied force and the displacement of indenter pressed into the specimen. The test set-up was based on Lloyd EZ 50 universal testing machine controlled using Ondio Nexygen testing software [14]. The specimens were cut to shape, polished and set on the test table allowing for controlled movements in the horizontal plane with 1 μm accuracy. More than 150 indentations were made for each mix design according to a clearly defined arrangement with respect to the specimen edge for mapping of microhardness and elastic modulus in the respective micro areas. On completion of the micro-indentation procedure the surfaces were viewed under Nikon SMZ800 stereo microscope in order to allocate the indentations to the areas of cement paste, aggregate grains and indefinite areas (aggregate – cement paste interfaces, voids, cracks). This simplification, namely defining only three types of indentation areas was supported by conclusions of the earlier research [15].

2.2. MATERIALS AND SPECIMENS

For design of concrete mixes Portland cement, quarried sand, crushed amphibolite, water, superplasticising admixture and air-entraining agent and, finally, calcareous fly ash obtained from Bełchatów Power Station were used. X-ray diffraction tests on both cements revealed a higher content of alite and tricalcium silicate and a lower content of sulphate phases and calcium oxide in cement CEM I 42.5 R than in cement CEM I 42.5 HSR NA. Calcareous fly ash was used as a replacement for some portion of the binder added at a substitution rate calculated according to arbitrarily assumed efficiency of $k = 0.4$ or 0.7 . For information on the chemical composition and physical properties of calcareous fly ash see the reports from the earlier research [16, 17]. Concrete mixes were designed with the same water to binder ratio w/b ; $b = c + k \cdot a$, where: w , c , a – denote the mass of water, cement and calcareous fly ash, respectively. The concrete mix design with slump in the range of 140 mm – 200 mm and 4% – 7% air void content is shown in Table 1. Standard concrete specimens (150 mm cubes) were produced and conditioned in water for 28 days.

As the next step flat plates were cut from the cubes and prepared to the indentation test according to the procedure described in [14]. Besides, specimens were fractured into pieces to be used for SEM testing and to extract cement paste for the differential thermal analysis. Cube specimens were used for compressive strength testing.

Table 1. Design of concrete mixes incorporating calcareous fly ash and the assumed parametres k , w/b
 Tablica 1. Skład mieszanek betonowych z dodatkiem popiołów lotnych wapiennych oraz przyjęte wskaźniki k , w/b

Consituents Składniki	Content / Zawartość składników [kg/m ³]								
	A1-0	A1-30S	A1-30M	N3-0	N3-30S	N3-30M	H3-0	H3-30S	H3-30M
Cement CEM I	350 ^{*)}	245 ^{*)}	245 ^{*)}	350 ^{*)}	245 ^{*)}	245 ^{*)}	350 ^{**)}	245 ^{**)}	245 ^{**)}
Sand Piasek 0-2 mm	660	480	480	620	598	598	620	598	598
Crushed amphibolite Grys amfibolitowy 2-8 mm	590	590	590	635	612	612	635	612	612
Crushed amphibolite Grys amfibolitowy 8-16 mm	640	640	640	625	603	603	625	603	603
Water Woda	158	158	158	175	175	175	175	175	175
Calcareous fly ash Popiół lotny wapienny	0	263 ^{***)}	263 ^{****)}	0	150 ^{*****)}	150 ^{*****)}	0	150 ^{*****)}	150 ^{*****)}
Superplasticising admixture Superplastyfikator	2.1	7.4	5.0	0.5	2.2	1.5	0	0.6	0.7
Air-entraining agent Domieszka napowietrzająca	0.5	3.0	6.0	0.5	1.8	5.8	0.8	1.8	6.0
k	0.4			0.7			0.7		
$w/(c + k \cdot a)$	0.45	0.45	0.45	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Remarks / Uwagi									
Cement type / Rodzaj cementu: ^{*)} CEM I 42.5 R, ^{**)} CEM I 42.5 HSR NA									
Fly ash type and Blaine specific surface / Rodzaj popiołu i powierzchnia właściwa według Blaine'a:									
^{***)} batch No. 1, unground / partia 1, nieuzdatniony: 2860 cm ² /g; ^{****)} batch No. 1, ground / partia 1, mielony: 3870 cm ² /g;									
^{*****)} batch No. 3, unground / partia 3, nieuzdatniony: 1900 cm ² /g; ^{*****)} batch No. 3, ground / partia 3, mielony: 4060 cm ² /g									

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. ANALIZA MAKROSKOPOWA I MIKROSKOPOWA W SEM

Z obserwacji makroskopowych świeżych przełamów próbek betonu wynika, że charakteryzują się one zwartą strukturą, bez widocznych defektów w postaci rys, nacieków itp. Zabarwienie ich jest szare w różnych odcieniach. Próbki bez dodatku popiołu są nieznacznie jaśniejsze. Natomiast wyraźnie ciemniejsze są próbki z dodatkiem popiołów po domieleniu, co należy tłumaczyć rozdrobnieniem obecnych w popiołach większych okruchów nie spalonego węgla w trakcie procesu mielenia, które powodują ciemniejsze zabarwienie betonów. Jak należało się spodziewać próbki reagowały z HCl, intensywniej na powierzchni niż w głębi, co świadczy o większym ich skarbonatyzowaniu w warstwie wierzchniej. Świeże przełamany

3. TEST RESULTS

3.1. MACROSCOPIC AND MICROSCOPIC ANALYSIS USING SEM

In macroscopic evaluation of freshly fractured surfaces concrete was found to have compact internal structure free of cracks, efflorescence and other such imperfections. The colour was grey, varying in shade. The specimens produced without fly ash were slightly lighter in colour. On the other hand, specimens including finely ground fly ash were clearly darker in shade, which can be explained by breaking up larger pieces of unburned coal in the process of grinding. As it could be expected, the specimens reacted with HCl, and the intensity of reaction, a measure of the degree of carbonation, was greater on the surface than inside the specimen. Fresh fractured surfaces of all specimens reacted with the alcoholic solution of

wszystkich próbek, pomijając cienkie, skarbonatyzowne warstwy powierzchniowe, reagują też z alkoholowym roztworem fenoloftaleiny, zabarwiając go natychmiast na kolor malinowy, co świadczy o zasadowym odczynie betonu i wskazuje na obecność w tych próbkach wodorotlenku wapnia.

Analiza w mikroskopie skaningowym dotyczyła przede wszystkim wielkości i morfologii wyróżnionych składników matrycy cementowych, głównie uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H, portlandytu, ettringitu oraz produktów ich karbonatyzacji, przede wszystkim węglanu wapnia, w postaci kalcytu oraz stanu zachowania składników popiołu, głównie charakterystycznych cząstek kulistych. Ze względu na specyfikę badań makro i mikroskopowych, obserwacje te nie miały charakteru ilościowego, tylko opisowy.

Wyniki obserwacji w SEM świeżych przełamów próbek badanych betonów przykładowo pokazano na Rys. 1 – 3. Matrycę cementową tworzą drobnoziarniste i drobno-porowate uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H, których wielkość dochodzi do 200 nm. Pokrój ich jest zróżnicowany, gdyż występują one przeważnie jako nieregularne, izometryczne ziarna lub tzw. „zmięte folie”. Te ostatnie najwyraźniej wystąpiły w betonie A1-30S. W pozostałych betonach przeważały C-S-H w formie nieregularnych izometrycznych ziaren. Pory powietrzne obecne w próbkach betonu mają przeważnie zaokrąglone kształty i są wypełnione igielkowatymi kryształami ettringitu o zróżnicowanych wielkościach od 2 μm do 7 μm . Składnik ten może także występować w matrycy cementowej także w pojedynczych kryształach lub tworząc skupiska w postaci rozet. Najwięcej tego składnika stwierdzono w próbce N3-30M.

W matrycach betonów z dodatkami popiołów lotnych występują liczne cząstki kuliste, charakterystyczne dla popiołów lotnych, przeważnie o wyraźnie zniszczonej powierzchni, pokryte produktami hydratacji cementu. We wszystkich badanych betonach występują także kryształy portlandytu, przeważnie w postaci tabliczek heksagonalnych i wielkości do 4 μm . Mogą one występować pojedynczo lub w skupiskach. Wyraźnie więcej tego składnika stwierdzono w próbkach zaczynów z betonów wykonanych bez dodatku popiołów, co potwierdziły także wyniki analizy termicznej. Największe jednak tabliczki portlandytu stwierdzono w próbce betonu H3-30M, ich wielkość dochodziła do 7 μm . Należy zaznaczyć, że we wszystkich badanych próbkach stwierdzono występowanie produktów karbonatyzacji składników zaczynu, co przejawiało się obecnością drobnych, zaokrąglonych ziaren o wielkości

phenolophtalein, immediately turning to pink/ purple colour, which indicates the presence of calcium hydroxide, except at thin already carbonated external layers.

The SEM analysis was carried out mainly to determine the size and the morphology of selected cement matrix constituents, mainly calcium silicate hydrate C-S-H, portlandite, ettringite and products of their carbonation, primarily calcium carbonate precipitated as calcite and the condition of the fly ash particles were of primary interest. Due to the specific nature of macroscopic analysis and SEM analysis the observations were of descriptive rather than quantitative character.

Selected results of SEM analysis of freshly fractured surfaces of specimens are presented in Figs. 1 – 3. The matrix is made of fine-grained and fine-porous calcium silicate hydrate particles reaching in size up to 200 nm. Irregular isometric grains and “crampled foil” are prevailing. The latter were the most evident in concrete designated A1-30S. In other mixes C-S-H particles were predominantly of irregular isometric shape. The air pores present in hardened concrete developed most often as spheres filled with needle shaped ettringite crystals of 2 μm – 7 μm in size. This component may occur also within the cement matrix as isolated crystals or clustered in rosettes. This component was most common in concrete N3-30M.

The cement matrices containing fly ash included numerous spherical particles, typical of fly ash, with clearly damaged surfaces coated with cement hydration products. Portlandite crystals were found in all the tested mixes, shaped most often as hexagonal platelets. Both isolated and clustered occurrence was noted. Significantly greater amounts of this component were found in the reference specimens without fly ash and this has been confirmed by the results of thermal analysis. However, the greatest in size portlandite platelets were found in concrete specimen H3-30M where they reached up to 7 μm . It must be noted that the products of carbonation of the cement paste components were found in all the tested specimens forming small rounded grains of ca. 0.05 μm in size deposited on the surfaces of cement hydration products. Greater in size products of carbonation were also found in concrete H-0, namely 1 μm grains of well crystallised calcite.

3.2. THERMAL ANALYSIS

Table 2 presents the results of the differential thermal analysis of cement matrices separated from concrete specimens produced with the addition of calcareous fly ash from batches No. 1 and No. 3, unground and finely ground. The respective ratios were determined according to [9] and [13].

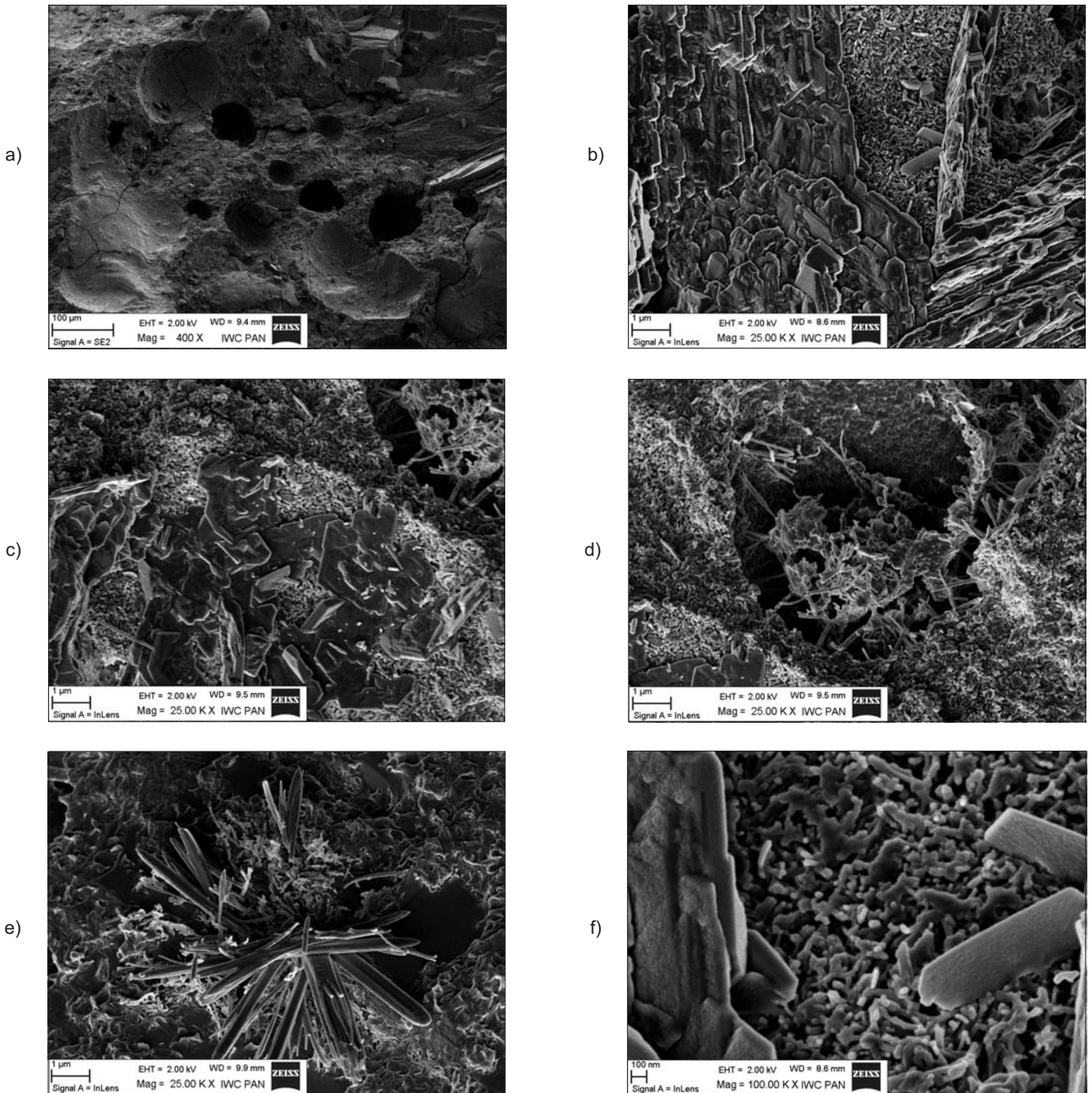


Fig. 1. Characteristic elements identified in the microstructure of reference concrete A1-0 (no fly ash added): a) pores in cement matrix, b) clusters of portlandite crystals, c) portlandite platelets in cement matrix, d) pore partly filled with ettringite, part of picture "c", e) ettringite rosettes embedded in the cement matrix, f) portlandite platelets surrounded by fine-grained C-S-H
 Rys. 1. Charakterystyczne elementy mikrostruktury – próbka betonu A1-0 (bez dodatku popiołu): a) pory w matrycy cementowej, b) skupiska kryształów portlandytu, c) płytki portlandytu w matrycy, d) por powietrzny częściowo zarośnięty ettringitem, fragment obrazu „c”, e) skupisko rozetowe kryształów ettringitu w matrycy cementowej, f) płytki portlandytu w otoczeniu C-S-H w postaci drobnych ziaren

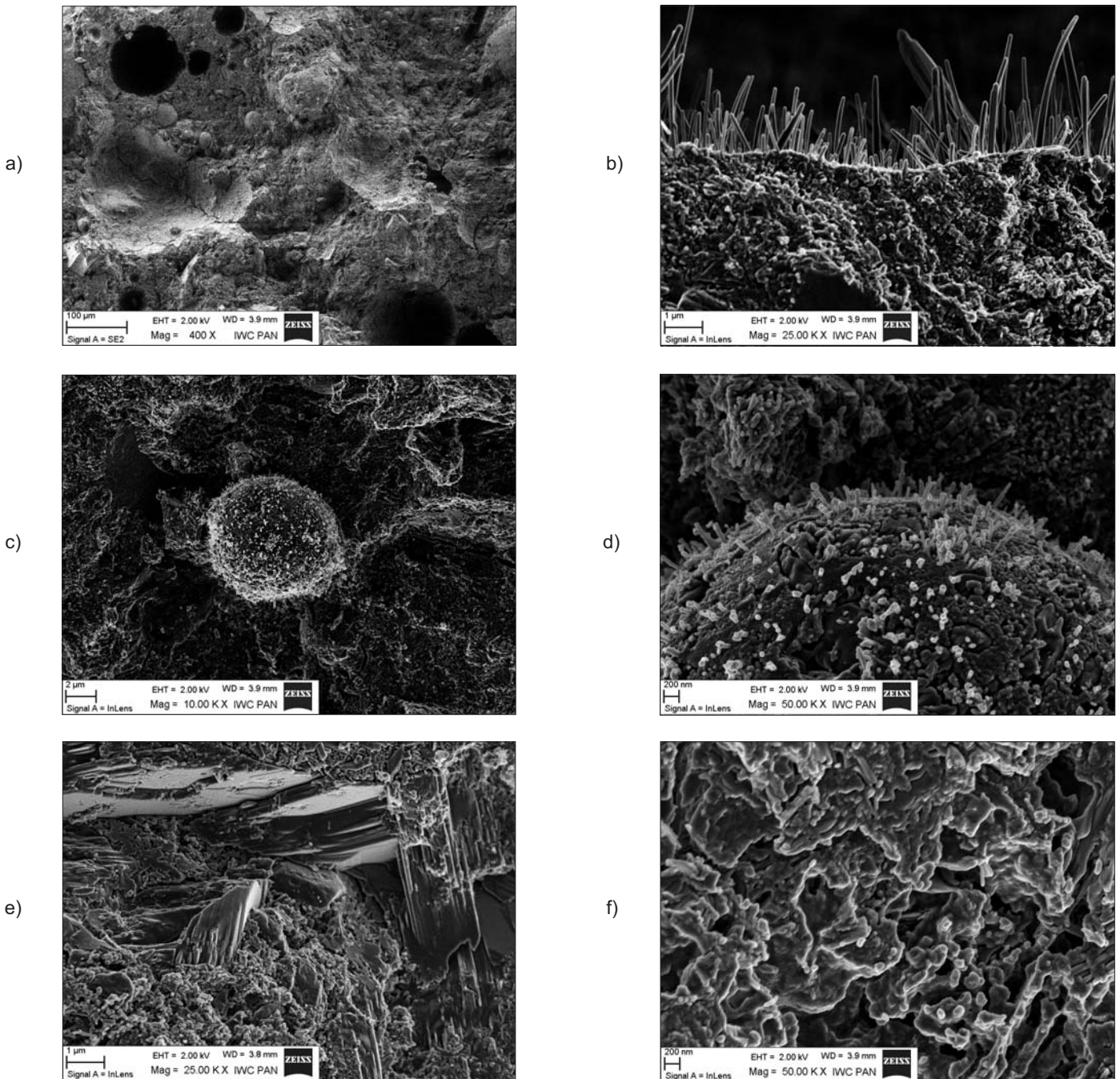


Fig. 2. Characteristic elements identified in the microstructure of concrete A1-30S (incorporating unprocessed calcareous fly ash): a) pores in the cement/ fly ash matrix including distinct spherical particles of fly ash, b) ettringite crystals of varying size precipitated on the surface of pore wall in cement matrix composed primarily of C-S-H, c) particle of fly ash in the cement/ fly ash matrix, d) close-up of the surface of spherical particle of fly ash showing products of hydration, e) portlandite platelets in fine-grained matrix composed primarily of C-S-H, f) C-S-H with crumpled foil morphology

Rys. 2. Charakterystyczne elementy mikrostruktury – próbka betonu A1-30S (z dodatkiem niezdatnionego popiołu lotnego wapiennego): a) pory w matrycy cementowo-popiołowej z wyraźnymi kulistymi cząstkami popiołu, b) kryształy ettringitu o różnicowanej wielkości na ścianie poru w matrycy cementowej, złożonej głównie z C-S-H, c) cząstka popiołu w matrycy cementowo-popiołowej, d) powiększony fragment powierzchni cząstki kulistej popiołu z produktami hydratacji, e) tabliczki portlandytu w drobnziarnistej matrycy złożonej głównie z C-S-H, f) C-S-H w postaci zmiętych folii

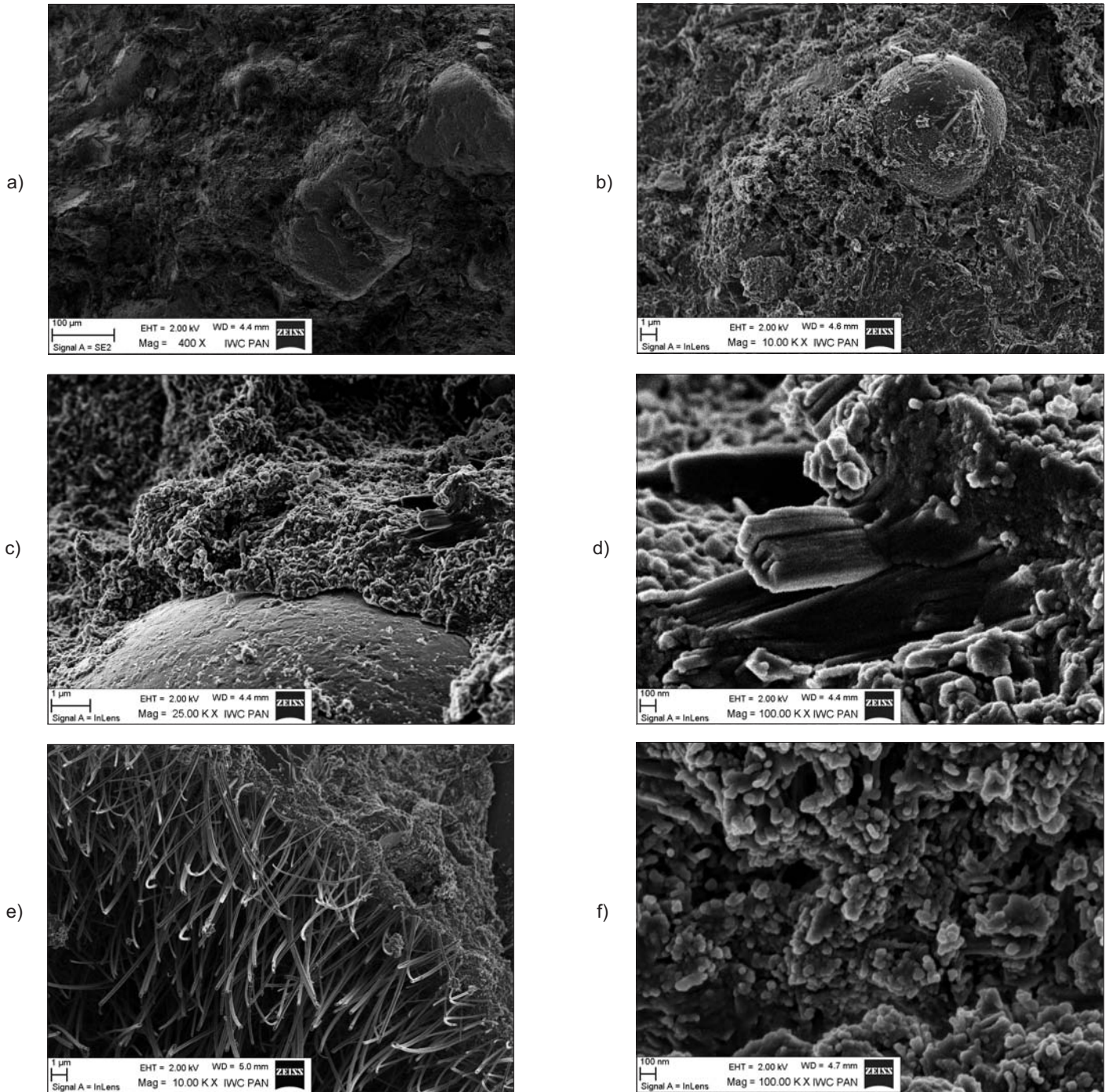


Fig. 3. Characteristic elements identified in the microstructure of concrete A1-30M (incorporating ground calcareous fly ash):

- a) densely compacted structure of cement matrix showing particles of sand and fly ash, b) spherical particle of fly ash surrounded by cement matrix, c) cement matrix and sand grain interface, d) close-up of picture "c" showing hydration products affected by carbonation, e) ettringite crystals precipitated inside a pore, f) fine grained C-S-H

Rys. 3. Charakterystyczne elementy mikrostruktury – próbka betonu A1-30M (z dodatkiem mielonego popiołu lotnego wapiennego):

- a) zbita struktura matrycy z widocznymi ziarnami piasku i cząstkami popiołu, b) kulista cząstka popiołu w matrycy cementowej, c) granica między matrycą cementową a ziarnem piasku, d) powiększony fragment obrazu „c” – częściowo skarbonatyzowane produkty hydratacji, e) krystalizacja etringitu w porze powietrznym, f) C-S-H w postaci drobnych ziaren

około 0,05 μm na powierzchniach produktów hydratacji cementu. Większe, o wielkości 1 μm , produkty karbonatyzacji w postaci dobrze wykrystalizowanych kryształów kalcytu stwierdzono w betonie H3-0.

3.2. ANALIZA TERMICZNA

Wyniki analizy termicznej matryc cementowych, wyseparowanych z próbek betonów z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego partii 1 i 3, nieuzdatnionego i po domieleniu zestawiono w Tabelcy 2. Sposób oznaczenia składników był zgodny z [9] i [13].

Cement matrices produced with CEM I 42.5R cement, with and without calcareous fly ash, for assumed efficiency of $k = 0.4$

In cement matrices separated from concrete specimens containing CEM I 42.5R cement and fly ash from the batch No. 1 and reference specimens made with the same cement the content of non-evaporable water in the products of hydration and hydrolysis was in the range of 8.85% – 12.28%, this including 7.87% – 9.65% of non-evaporable water contained in the HCH phase and 0.68% – 2.63% of non-evaporable water contained in the HCH phase, and this, upon conversion to the content of calcium hydroxide, yields the range of 2.79% – 10.81%.

Table 2. Amounts of selected components of cement matrices extracted from concrete specimens, determined by thermal analysis
Tabelca 2. Zawartość wybranych składników w matrycach wyseparowanych z próbek betonów na podstawie analizy termicznej

Concrete designation Oznaczenie betonu	Content of selected components / Zawartość wybranych składników [% (m/m)]					
	Non-evaporable water Woda związana			Calcium hydroxide Wodorotlenek wapnia	Calcium carbonate Węglan wapnia	LOI / Strata prażenia up to / do 1000°C
	HI ^{*)}	HCH ^{**)}	Σ ^{***)}			
CEM I 42.5 R						
A1-0	9.65	2.63	12.28	10.81	10.74	17.01
A1-30S	8.80	0.86	9.66	3.53	6.40	12.48
A1-30M	7.87	0.68	8.55	2.79	5.90	11.16
N3-0	10.17	2.42	12.59	9.95	12.94	18.29
N3-30S	9.81	1.09	10.90	4.48	10.12	15.46
N3-30M	11.13	1.15	12.28	4.73	10.96	17.10
CEM I 42.5 HSR NA						
H3-0	10.90	2.80	13.70	11.51	11.01	18.54
H3-30S	12.87	2.08	14.95	8.55	6.38	18.74
H3-30M	13.28	1.55	14.83	6.37	11.85	20.05
Remarks / Uwagi						
*) non-evaporable water contained in cement hydration products / woda związana w produktach hydratacji cementu,						
) non-evaporable water contained in calcium hydroxide / woda związana w wodorotlenku wapnia, *) sum of HI and HCH / suma HI i HCH						

Matryce z cementu CEM I 42,5R bez i z dodatkiem popiołów W przy $k = 0,4$

W matrycach wyseparowanych z próbek betonu, wykonanych z cementu CEM I 42,5R bez i z dodatkiem popiołów partii 1, zawartość wody związanej w produktach hydratacji i hydrolizy zawierała się w granicach od 8,85% do 12,28%, w tym zawartość wody związanej HI wynosiła od 7,87% do 9,65 %, a HCH od 0,68% do 2,63%,

The amounts of non-evaporable water and calcium hydroxide reached the maximum values (12.28% and 10.81%, respectively) in cement matrix extracted from concrete A1-0 produced without addition of fly ash and the minimum values (8.55% and 2.79% respectively) in cement matrix of concrete A1-30M containing ground fly ash. The amount of calcium carbonate in this series of cement matrices extracted from concrete specimens was in the range of

co w przeliczeniu na zawartość wodorotlenku wapnia wynosi od 2,79% do 10,81%. Największą zawartością wody związanej i wodorotlenku wapnia charakteryzuje się matryca betonu A1-0 bez dodatku popiołu (odpowiednio 12,28% i 10,81%), najmniejszą zaś matryca betonu A1-30M z dodatkiem popiołu mielonego (odpowiednio 8,55% i 2,79%). Zawartość węglanu wapnia w tej serii matryc, wyseparowanych z próbek betonów, zawiera się w granicach od 5,90% do 10,74%. Najwięcej węglanu wapnia zawiera matryca z betonu bez dodatku popiołu, najmniej matryca z dodatkiem popiołu mielonego.

Matryce z cementu CEM I 42,5R bez i z dodatkiem popiołów W przy $k = 0,7$

W matrycach wyseparowanych z próbek betonu serii N3, wykonanych bez i z dodatkiem popiołów W partii 3, zawartość wody związanej w produktach hydratacji i hydrolizy zawierała się w granicach od 10,90 do 12,59%, w tym zawartość wody związanej HI wynosiła od 9,81% do 11,13%, a HCH od 1,09% do 2,42%, co w przeliczeniu na zawartość wodorotlenku wapnia wynosi od 4,48% do 9,95%. Największą zawartością wody związanej w produktach hydratacji i wodorotlenku wapnia charakteryzuje się matryca betonu bez dodatku popiołu (12,59%), która też zawiera największą zawartość wodorotlenku wapnia (9,95%); Matryca betonu N3-30M z dodatkiem popiołu mielonego zawiera najwięcej z tej serii betonów wody związanej HI (11,13%) i nieco więcej wodorotlenku wapnia (4,73%), niż matryca betonu zawierającego popiół nieuzdatniony. Zawartość węglanu wapnia w tej serii matryc zawiera się w granicach od 10,12% do 12,94%. Najwięcej węglanu wapnia zawiera matryca betonu bez dodatku popiołu.

Matryce z cementu CEM I 42,5 HSR NA bez i z dodatkiem popiołów W przy $k = 0,7$

W matrycach wyseparowanych z próbek betonu serii H3 zawartość wody związanej w produktach hydratacji i hydrolizy zawierała się w granicach od 13,70% do 14,95%, w tym zawartość wody związanej HI wynosiła od 10,90% do 13,28%, a HCH od 1,55% do 2,80%, co w przeliczeniu na zawartość wodorotlenku wapnia wynosi od 6,37% do 11,51%. Największą zawartością wody związanej charakteryzuje się matryca betonu H3-30S, najmniejszą zaś matryca betonu bez dodatku popiołu (13,70%). Najwięcej wodorotlenku wapnia zawierała matryca bez dodatku popiołu 11,51%. W pozostałych matrycach jego zawartość wynosiła 8,55% lub 6,37%, odpowiednio w przypadku stosowania popiołu nieuzdatnionego lub mielonego. Zawartość węglanu wapnia w tej serii matryc zawierała się

5.90% – 10.74%. It was the highest in concrete without fly ash and the lowest in concrete containing ground fly ash.

Cement matrices produced with CEM I 42.5R cement, with and without calcareous fly ash, for assumed efficiency of $k = 0.7$

In cement matrices separated from N3 specimens produced with calcareous fly ash from batch No. 3 and reference specimens without fly ash the content of non-evaporable water in products of hydration and hydrolysis was in the range of 10.90% – 12.59%, this including 9.81% – 11.13% of non-evaporable water contained in the HI phase and 1.09% – 2.42% of non-evaporable water contained in the HCH phase which upon conversion to the content of calcium hydroxide, yields the range of 4.48% – 9.95%. The content of non-evaporable water in hydration products reached the maximum value of 12.59% in cement matrix extracted from concrete produced without fly ash and the content of calcium hydroxide of 9.95% was also the maximum value obtained in this case. The highest amount of non-evaporable water contained in the HI phase (11.13%) was found in cement matrix extracted from concrete N3-30M incorporating ground fly ash and the amount of calcium hydroxide of 4.73% was slightly higher as compared to the cement matrix containing unground fly ash. The amount of calcium hydroxide in this series of cement matrices was in the range of 10.12% – 12.94%. The highest amount of calcium carbonate was found in cement matrix without fly ash.

Cement matrices produced with CEM I 42.5 HSR NA cement, with and without calcareous fly ash, for assumed efficiency of $k = 0.7$

In cement matrices extracted from H3 concrete specimens the content of non-evaporable water in products of hydration and hydrolysis was in the range of 13.70% - 14.95%, this including 10.90% – 13.28% of non-evaporable water contained in the HI phase and 1.55% – 2.80% of non-evaporable water contained in the HCH phase which upon conversion to the content of calcium hydroxide, yields the range of 6.37% – 11.51%. The amount of non-evaporable water was the highest in concrete H3-30S and the lowest in reference concrete without fly ash (13.70%). The highest amount of calcium hydroxide was 11.51% and it was obtained for cement matrix without fly ash. The results obtained for the other matrices containing unground and ground fly ash were 8.55% and 6.37% respectively. The amount of calcium hydroxide in matrices of this series of concrete specimens was in the range of

w granicach od 6,38% do 11,85%. Najwięcej węgla wapienia zawiera matryca betonu H3-30M z dodatkiem popiołu mielonego.

3.3. MIKROINDENTACJA WIELOKROTNA

Uzyskane przykładowe histogramy rozkładu mikrotwardości (HV) próbek betonu pokazano na Rys. 4. Wartości HV mieściły się w granicach od 100 MPa do 4500 MPa. Histogramy można interpretować jako rozkłady dwumodalne – złożone z dwóch rozkładów mikrotwardości ziaren kruszywa i matrycy cementowej. Taki sposób interpretacji wyników nanoindentacji zastosowano w pracy [18] w odniesieniu do składników matrycy fibrobetonów wysokowartościowych. Wyróżniono na tej podstawie obszary C-S-H o niskiej i wysokiej gęstości, różniące się mikrotwardością (odpowiednio 550 ± 30 MPa oraz 1360 ± 35 MPa). Mikroskopowe obserwacje odcisków w próbkach betonów z popiołem lotnym wapiennym pozwoliły na stwierdzenie, że mikrotwardość ziaren kruszywa mieściła się w granicach od 1000 MPa do 4500 MPa, natomiast mikrotwardość matrycy cementowej mieściła się w granicach od 100 MPa do 1300 MPa. Zatem zakresy mikrotwardości matrycy i kruszywa częściowo się pokrywały. Wartości średnie HV matryc w badanych próbkach betonów podano w Tabelicy 3. Rozrzut wyników HV był duży, co objaśniono powyżej.

6.38% – 11.85%. The highest amount of calcium carbonate was found in cement matrix extracted from concrete H3-30M incorporating ground fly ash.

3.3. MULTIPLE MICROINDENTATION

Fig. 4 presents some histograms showing the distribution of Vickers microhardness (HV) determined on concrete specimens. The values of HV were in the range of 100 MPa – 4500 MPa. The histograms may be identified as bimodal, i.e. composed of two microhardness distributions of aggregate grains and cement matrix respectively. This method was used in [18] for identification of the cement matrix components of high performance fibre-reinforced concrete based on the results of nanoindentation testing. This allowed identification of low and high density areas of C-S-H based on different microhardness values (550 ± 30 MPa and 1360 ± 35 MPa, respectively). The microhardness values, determined on the basis of microscopic observation of indentations in the specimens made of mixes containing calcareous fly ash were in the range of 1000 MPa – 4500 MPa for grains of aggregate and 100 MPa – 1300 MPa for the hardened cement paste. As it can be seen there is some overlap between the microhardness ranges of the cement paste and aggregate. The average values of HV of the cement pastes in the tested specimens of concrete are given in Table 3. The HV values varied over a wide range – see the explanation above.

Table 3. Compressive strength of concrete, binder content necessary to develop 1 MPa of compressive strength and selected parameters of cement matrices

Tablica 3. Wytrzymałość betonu na ściskanie, zawartość spoiwa w przeliczeniu na jednostkę wytrzymałości oraz wybrane charakterystyki matryc cementowych

Concrete designation Oznaczenie betonu	f_{c28} [MPa]	c / f_{c28} [kg/m ³ /MPa]	s / f_{c28} [kg/m ³ /MPa]	HV [MPa]	HI/HCH [-]
A1-0	47.2	7.42	7.42	574	3.7
A1-30S	67.2	3.36	5.21	679	10.2
A1-30M	83.5	2.93	4.19	748	11.6
N3-0	68.0	5.15	5.15	701	4.2
N3-30S	64.7	3.79	5.41	652	9.0
N3-30M	67.3	3.64	5.20	591	9.7
H3-0	50.6	6.92	6.92	574	3.9
H3-30S	42.8	5.72	8.18	611	6.2
H3-30M	47.2	5.19	7.42	609	8.6

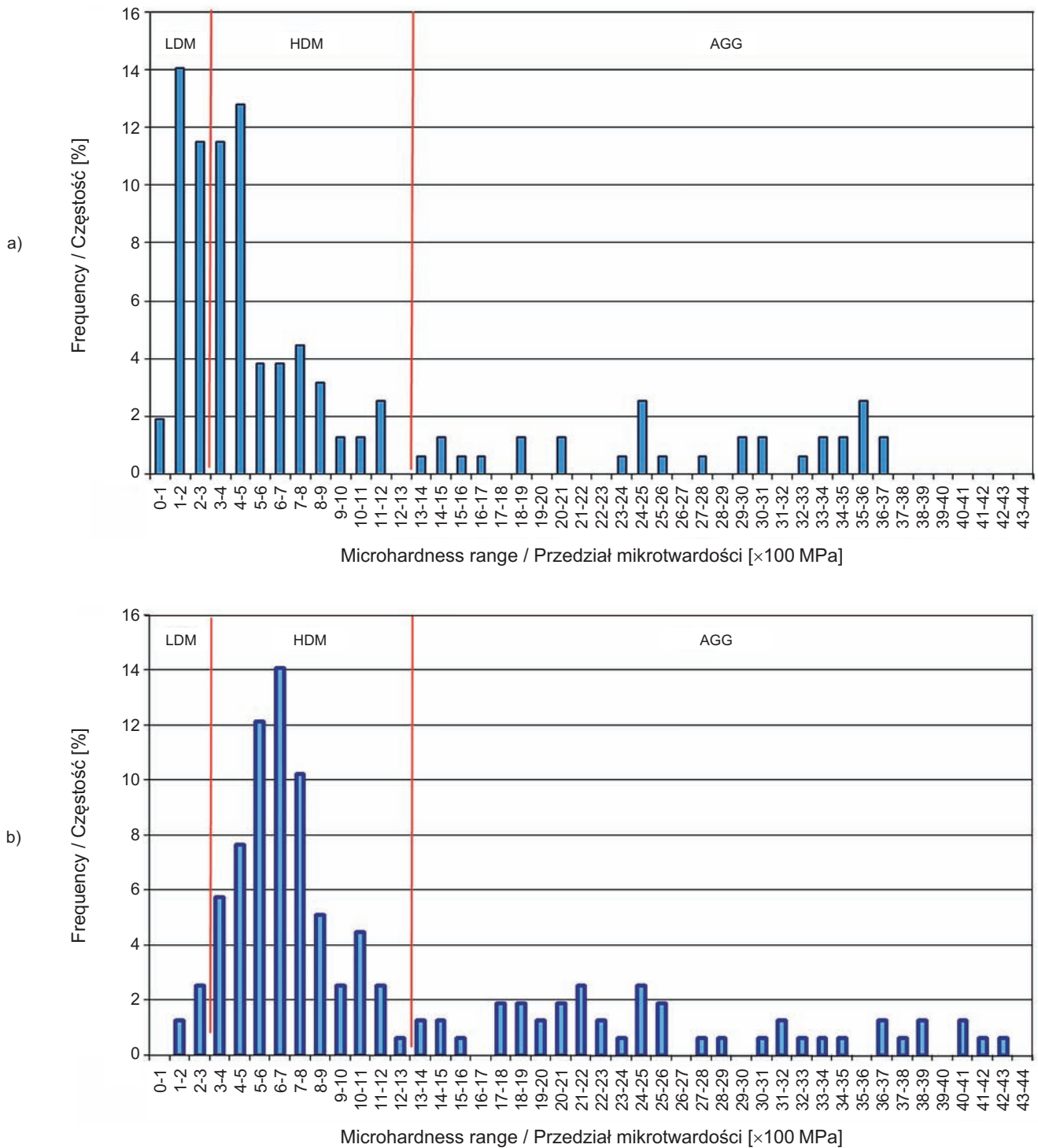


Fig. 4. Microhardness distribution histograms for concrete: a) A1-0 and b) A1-30S (arbitrary boundaries of LDM, HDM and aggregate AGG are shown)

Rys. 4. Histogramy rozkładu mikrotwardości betonu: a) A1-0 i b) A1-30S (wskazano umowne granice obszarów matrycy LDM, HDM oraz kruszywa AGG)

4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Zaobserwowane zróżnicowanie mikrostruktury i składu fazowego betonów było nie tylko efektem samego dodatku popiołów lotnych wapiennych, ale także założonej efektywności na podstawie współczynnika k . Wyniki oznaczenia wytrzymałości betonu na ściskanie (Tabl. 3) wskazują na znaczący wzrost wytrzymałości wskutek zastosowania dodatku popiołowego w serii, w której przyjęto $k = 0,4$. Zatem przyjęto tu zbyt niski współczynnik k . Przy $k = 0,7$ wytrzymałość betonu nieznacznie tylko zmienia się wskutek stosowania dodatku popiołowego, co można uznać za potwierdzenie właściwego oszacowania tego współczynnika. W przypadku cementu specjalnego efektywność dodatku popiołowego okazała się mniejsza. W celach porównawczych obliczono, jaka zawartość spoiwa w m^3 betonu przypada na jednostkę wytrzymałości na ściskanie. Wyniki podane w Tablicy 3 ewidentnie wskazują korzystny efekt mielenia popiołu, ujawniający się zmniejszeniem zawartości spoiwa w przeliczeniu na jednostkę wytrzymałości betonu na ściskanie.

Poszukując wytłumaczenia przyczyn dużego wzrostu wytrzymałości betonu z dodatkiem popiołu wapiennego w stosunku do betonu referencyjnego przeanalizowano wzajemne stosunki ilościowe zawartości wody związanej w produktach hydratacji do wody związanej w wodorotlenku wapnia w matrycach wyseparowanych z badanych próbek betonu. Najwyższą wartość tego ilorazu (11,6) uzyskano w przypadku próbki matrycy wyseparowanej z betonu A1-30M o najwyższej wytrzymałości na ściskanie, a zarazem najmniejszym zużyciu spoiwa na 1 MPa. Wzajemne relacje zawartości wody związanej w produktach hydratacji w stosunku do wody związanej w wodorotlenku wapnia w betonie serii A1 odpowiadały wzajemnym relacjom wytrzymałości na ściskanie. W odniesieniu do innych, badanych serii betonu zależność stosunku wody związanej w produktach hydratacji do wody związanej w wodorotlenku wapnia nie wykazała tak wyraźnego związku z wytrzymałością na ściskanie.

Niewątpliwy wpływ na skład fazowy matryc w badanych betonach z dodatkiem popiołów lotnych W miał także skład i ilość cementu w jednostce objętości betonu, co uwidocznili się w znaczących różnicach w wytrzymałości próbek (Tabl. 3).

Analiza wyników badania mikrotwardości jest dosyć prosta w przypadku stwardniałych zaczynów cementowych i może prowadzić do interesujących związków z parametrami trwałości betonów [19]. W przypadku materiałów

4. ANALYSIS OF THE TEST RESULTS

The observed differences in the microstructure and the phase composition of concrete specimens cannot be attributed solely to the presence of calcareous fly ash. The other factor behind was assumed varying efficiency factor, as represented by the different values of k . The results of compressive strength testing (Table 3) show a significant increase in the strength as a result of fly ash addition in the test series for which the value of $k = 0.4$ was adopted. This means that the assumed value of k was too low. With the assumed efficiency of $k = 0.7$ fly ash had only a slight effect on the strength of concrete, which confirms that this value is to be considered correct. A lower value of the estimated efficiency of fly ash addition was found for special cement. The amount of binder in $1 m^3$ of concrete necessary to develop 1 MPa of compressive strength was calculated to allow for comparison. The results compiled in Table 3 show a favourable effect of fly ash grinding, manifested by a lower amount of binder necessary to develop 1 MPa of compressive strength.

In order to explain the reasons behind the much higher compressive strength of concrete incorporating calcareous fly ash as compared to the reference concrete the water content in hydration products was related to the corresponding content of non-evaporable water in calcium hydroxide in cement matrices separated from concrete specimens. The highest value of resulting ratios of 11.6 was obtained for the cement paste separated from concrete A1-30M, featuring the highest compressive strength accompanied with the lowest amount of binder needed to develop 1 MPa of compressive strength. The relationship between the amount of non-evaporable water contained in hydration products and in calcium hydroxide in A1 series of specimens corresponded to the respective relationship between the compressive strength values. Such a distinct relationship between the ratio of water content in hydration products and non-evaporable water content in calcium hydroxide and the compressive strength of concrete was not found in the other test series.

The phase composition of matrices in concrete containing calcareous fly ash was obviously also influenced by cement composition and its content in concrete, that was indicated by significant differences in strength shown in Table 3.

The results of depth sensing microindentation testing of hardened cement pastes are quite easy to analyse and may yield interesting relationships with the concrete

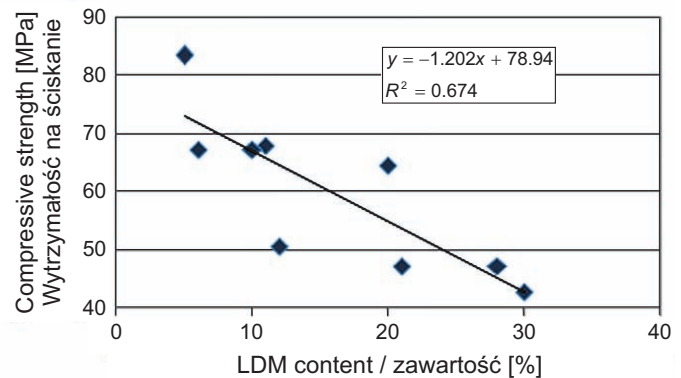
silnie niejednorodnych pojawiają się znaczne rozrzuty wyników oznaczenia mikrotwardości [11]. Analiza średnich wartości HV matrycy w badanych betonach nie wskazała jednoznacznych zależności, które mogłyby wyjaśnić zaobserwowane zróżnicowanie wytrzymałości betonów wskutek modyfikacji dodatkiem popiołów. Analogicznie jak w badaniach Sorrelli'ego i in. [18] do analizy wyników HV przyjęto założenie podziału matrycy na obszary wysokiej gęstości (HDM) oraz niskiej gęstości (LDM). Na podstawie analizy histogramów HV przyjęto umowną granicę rozdziału obszarów wysokiej i niskiej gęstości matrycy wynoszącą $HV = 300 \text{ MPa}$ (Rys. 4). Z histogramów odczytano udział względny obszarów LDM w matrycach badanych betonów – mieścił się w granicach od 4% do 30%. Na tej podstawie zbudowano zależność wytrzymałości betonu na ściskanie od względnej zawartości obszarów matrycy o niskiej gęstości i pokazano na Rys. 5. Uzyskana zależność jest zbliżona do liniowej. Przyjęta granica rozdziału zakresów mikrotwardości matrycy i ziaren kruszywa jest umowna, ponieważ zakresy te częściowo się pokrywają. Należałoby oczekiwać, że zakres mikrotwardości matrycy będzie wzrastał ze zmniejszaniem się stosunku wodno-spoiwowego. Dlatego potrzeba dalszych analiz do określenia przydatności relacji pokazanej na Rys. 5 do objaśniania wpływu popiołów lotnych wapiennych na właściwości mechaniczne betonów.

Fig. 5. Relationship between the compressive strength of concrete and LDM content determined with the microindentation test

Rys. 5. Zależność wytrzymałości betonu na ściskanie od zawartości obszarów niskiej gęstości matrycy LDM, określonej na podstawie mikroindentacji

Ocena mikrostruktury matryc cementowych modyfikowanych popiołem lotnym wapiennym jest pozytywna. Zaobserwowano charakterystyczne składniki matrycy [20] w postaci uwodnionych krzemianów wapnia, portlandytu, ettringitu, kalcytu oraz porów o podobnej wielkości i morfologii, jak w przypadku matrycy porównawczych. Ilościowe wskaźniki wskazujące na zmniejszenie zawartości portlandytu oraz zwiększenie ilorazu zawartości wody związanej w produktach hydratacji cementu w stosunku do zawartości wody związanej w wodorotlenku wapnia też należy uznać za korzystne. Według [21] można było się też spodziewać obniżonego stosunku C/S w uwodnionych krzemianach wapniowych oraz zmniejszenia wymiarów

performance parameters [19]. A significant variation in microhardness values are typical of highly heterogeneous materials [11]. The average HV values for cement matrices were analysed to find any relationships to explain the observed differences in compressive strength values due to addition of calcareous fly ash and no definite relationships were found. For further analysis the zones of high density and low density, designated HDM and LDM respectively, were identified in cement matrices after Sorrelli et al. [18]. The threshold for defining the boundaries of high and low density zones was adopted arbitrary at $HV = 300 \text{ MPa}$ (Fig. 4) on the basis of HV histograms. The LDM content in cement matrices of tested concrete specimens was found to be in the range of 4% - 30%. On this basis the compressive strength of concrete was related to the content of low density zones and the results are presented in Fig. 5. An approximately linear relationship was obtained. The microhardness threshold adopted for distinction of cement matrix and aggregate is arbitrary since there is some overlap between these ranges. One could reasonably expect an increase in microhardness of cement matrix with a decreasing water to binder ratio. Therefore, further research is needed to determine the adequacy of the relationship presented in Fig. 5 for explaining the effect of calcareous fly ashes on mechanical properties of concrete.



The microstructure of cement matrices modified with calcareous fly ash can be evaluated positively. The observed components of matrices, like C-S-H, portlandite, ettringite, calcite and porosity had similar size and morphology as observed in reference matrices. The quantitative indicators of decreased content of portlandite and increased ration of water content in hydration products to water content in calcium hydroxide are also positive [20]. According to [21] a reduced ratio of C/S in hydrated calcium silicates and reduced pore size could be also expected. The observed

porów. Zaobserwowane zróżnicowanie matrycy w postaci obszarów o większej lub mniejszej gęstości uznaje się za cechę charakterystyczną większości betonów – nie jest to artefakt wywołany np. błędami wykonania mieszanki. Jak wykazał Diamond [22], występowanie nieregularnych obszarów o podwyższonej porowatości, o szerokości od 200 μm do 500 μm , obok obszarów zwartych pozbawionych widocznej porowatości jest charakterystyczne przy wskaźniku wodno-cementowym co najmniej 0,45. Obszary porowate wyróżniają się na ogół występowaniem nieregularnych i połączonych porów kapilarnych oraz ziaren Hadleya. Według Diamonda proporcja udziału obszarów porowatych matrycy do obszarów bez widocznej porowatości wykazuje tendencję wzrostu ze wzrostem wskaźnika wodno-cementowego w betonie. Powyższe spostrzeżenia stanowią zatem dobre uzasadnienie do ilościowej oceny mikrostruktury na podstawie rozpoznania niejednorodności matrycy cementowej z obszarami o niskiej i wysokiej gęstości.

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski.

1. Matryce cementowe w betonach modyfikowanych popiołem lotnym wapiennym tworzą drobnoziarniste i drobnooporowate uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H o wielkości do 200 nm, przeważnie w formie nieregularnych izometrycznych ziaren. W porach powietrznych występują igiełkowate kryształy ettringitu o wielkości od 2 μm do 7 μm . Występują także kryształy portlandytu, przeważnie w postaci tabliczek heksagonalnych i wielkości do 4 μm , a sporadycznie do 7 μm .
2. Znaczący wpływ na efektywność modyfikacji betonu popiołem lotnym wapiennym ma skład zastosowanego cementu, a szczególnie zawartość alitu, glinianu trójwapniowego i faz siarczanowych.
3. Wskutek zastosowania popiołu lotnego wapiennego zawartość portlandytu w matrycy cementowej zmniejszyła się o 45% - 74%, a iloraz zawartości wody związanej w produktach hydratacji cementu w stosunku do zawartości wody związanej w wodorotlenku wapnia zwielokrotnił się 1,6 - 3,2 krotnie.
4. Określony na podstawie mikroindentacji względny udział obszarów matrycy o niskiej gęstości LDM mieścił się w granicach od 5% do 30%. Stwierdzono zbliżoną do liniowej zależność między wytrzymałością betonu na ściskanie i parametrem LDM, charakteryzującym mikromechaniczne właściwości matrycy modyfikowanych popiołem lotnym wapiennym.

differences between low density areas and high density areas of cement matrix can be treated as characteristic features of most concretes – they were not caused by e.g. mixing errors. As shown by Diamond [22], characteristic irregular high porosity areas of 200 μm – 500 μm in width can be observed along high density areas in cement matrices of water to cement ratio of at least 0.45. Irregular, connected capillary pores and Hadley grains are present in high porosity areas. According to Diamond the ratio of high porosity areas in cement matrix to areas without visible porosity shows a tendency to increase with an increase of w/c ratio in concrete. Such observations provide a good justification for quantitative evaluation of microstructure based on the distinction of inhomogeneity of cement matrices comprised of low and high density areas.

5. CONCLUSIONS

On the basis of results of the performed investigation it can be concluded that:

1. Cement matrices in concrete incorporating calcareous fly ash comprise of fine-grained and fine-porous C-S-H phase built of predominantly irregular isometric grains reaching up to 200 nm. Air pores are occupied by needle-shaped ettringite crystals having the size of 2 μm – 7 μm . Portlandite crystals are also found, most often shaped as hexagonal platelets, generally up to 4 μm in size and larger grains of up to 7 μm in size are found sporadically.
2. The effectiveness of concrete modification induced by calcareous fly ash addition is significantly influenced by the cement composition, namely the content of alite, tricalcium silicate and sulphate phases.
3. Addition of calcareous fly ash has reduced the content of portlandite in the matrix by 45% – 74% and increased the ratio of non-evaporable water contained in cement hydration products to non-evaporable water contained in calcium hydroxide by 1.6 – 3.2 times.
4. The relative content of low density zones (LDM) was in the range 5% – 30%, as determined on the basis of microindentation testing. A close to linear relationship was established between the compressive strength of concrete and LDM value defining the micro-mechanical properties of cement matrices incorporating calcareous fly ash.

INFORMACJE DODATKOWE

Praca była współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, nr projektu; POIG.01.01.02-24-005/09.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Brandt A.M.*: Cement-Based Composite Materials. Mechanical Properties and Performance, 2nd ed., Taylor & Francis, 2009
- [2] *Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Nocuń-Wczelik W.*: Cement: metody badań, wybrane kierunki stosowania. Wydawnictwa AGH, Kraków 2010
- [3] *Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D.*: Supplementary cementitious materials. Cement and Concrete Research, **41**, 2011, 1244 - 1256
- [4] *Tishmack J.K., Olek J., Diamond S.*: Characterization of high-calcium fly ashes and their potential influence on ettringite formation in cementitious systems. Cement, Concrete and Aggregates, **21**, 1999, 82 - 92
- [5] *Papadakis V.G.*: Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II: High-calcium fly ash. Cement and Concrete Research, **30**, 2000, 1647 - 1654
- [6] *Giergiczny Z., Garbacik A., Ostrowski M.*: Pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **12**, 1, 2013, 71 - 82
- [7] *Ostrowski M., Gawlicki M.*: Aktywność wapiennych popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, **11**, 2012, 66 - 75
- [8] *Jarmontowicz A.* (red.): Kompleksowe metody badań betonów lekkich. ITB, Warszawa 2001
- [9] *Krzywobłocka-Laurów R., Siemaszko-Lotkowska D.*: Oznaczanie składu fazowego cementów powszechnego użytku. Instrukcja nr 419/2006, ITB, Warszawa 2006
- [10] *Krzywobłocka-Laurów R.*: Badania składu fazowego betonu. Instrukcja nr 357/98, ITB, Warszawa 1998
- [11] *Kasperkiewicz J., Sobczak M.*: O możliwości oceny wytrzymałości betonu na podstawie badania mikrotwardości. Cement Wapno Beton, **9/71**, 3, 2004, 138 - 142
- [12] *Glinicki M.A., Zieliński M.*: Depth-sensing indentation method for evaluation of effectiveness of secondary cementitious materials. Cement and Concrete Research, **34**, 2004, 721 - 724
- [13] *Glinicki M.A., Zieliński M.*: The influence of CFBC fly ash addition on phase composition of air-entrained concrete. Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences, **56**, 1, 2008, 45 - 52

ACKNOWLEDGEMENT

This paper was co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. No. POIG 01.01.02-24-005/09 “Innovative cement based materials and concrete with high calcium fly ash”.

- [14] *Ranachowski Z., Glinicki M.A., Nowowiejski G.*: Application of acoustic emission method for concrete component identification during microhardness testing. Cement Wapno Beton, **15/77**, 4, 2010, 202 - 209
- [15] *Ranachowski Z., Józwiak-Niedźwiedzka D., Dąbrowski M., Wołowicz J., Sobczak M., Dębowski T., Glinicki M.A.*: Microhardness testing procedure applied to blended cement based matrix. Int. Symp. Brittle Matrix Composites-10, 15-17 October 2012, Woodhead Publ.&IPPT PAN, Warsaw, 2012, 209 - 222
- [16] *Józwiak-Niedźwiedzka D., Gibas K., Glinicki M.A., Nowowiejski G.*: Influence of high calcium fly ash on permeability of concrete in respect to aggressive media. Drogi i Mosty, **10**, 3, 2011, 39 - 61 (in Polish)
- [17] *Gibas K., Glinicki M.A., Nowowiejski G.*: Evaluation of impermeability of concrete containing calcareous fly ash in respect to environmental media. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **12**, 2, 2013, 159 - 171
- [18] *Sorelli L., Constantinides G., Ulm F.J., Toutlemonde F.*: The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. Cement and Concrete Research, **38**, 2008, 1447 - 1456
- [19] *Glinicki M.A., Zieliński M.*: Frost salt scaling resistance of concrete containing CFBC fly ash. Materials and Structures, **42**, 7, 2009, 993 - 1002
- [20] *Scrivener K.L.*: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement & Concrete Composites, **26**, 2004, 935 - 945
- [21] *Massazza F.*: Microstructure of hydrated pozzolanic cements. Hydration and Setting of Cements, Edited by A. Nonat and J.C. Mutin, F&FN Spon, London, 1992, 393 - 412
- [22] *Diamond S.*: The patchy structure of cement paste in conventional concretes. Int. RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur, Editor(s): K. Kovler, J. Marchand, S. Mindess and J. Weiss, RILEM Publications SARL, 2004, 85 - 94