

## Wpływ pyłu bazaltowego na budowę strefy przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym

### The influence of basalt dust on the composition of the interfacial transition zone of aggregates with cement matrix

#### 1. Wprowadzenie

Właściwości mechaniczne betonu zależą nie tylko od wytrzymałości zaczynu i kruszywa, ale również w dużym stopniu od przyczepności matrycy cementowej do ziaren kruszywa oraz budowy strefy przejściowej kruszywa z matrycą cementową. Spostrzeżenia różnych autorów (1-3) świadczą o tym, że przyczepność zaczynu do kruszywa jest najsłabszą składową wytrzymałości betonu. Wiele wyników badań (4-9) wskazuje na duży wpływ zwiększenia wytrzymałości strefy przejściowej na wzrost wytrzymałości betonu.

Mikrostruktura matrycy cementowej w bezpośrednim sąsiedztwie ziaren kruszywa różni się pod wieloma względami od jej mikrostruktury w zasadniczej masie betonu. Jako jedną z głównych przyczyn podaje się „efekt ściany”, powodujący gromadzenie się wody na powierzchni dużych ziaren kruszywa, co prowadzi do lokalnego zwiększenia w/c i wzrostu porowatości matrycy cementowej (10). Barnes i in. (11, 12) stwierdzili na powierzchni ziaren kruszywa występowanie podwójnej warstewki grubości około 1  $\mu\text{m}$ . Jest ona zbudowana z portlandytu, który krystalizuje z przesyconego względem wodorotlenku wapnia roztworu w porach zaczynu. Kryształy portlandytu są zorientowane osią *c* prostopadle do powierzchni ziaren kruszywa, a w lukach towarzyszy im żel C-S-H. W miarę postępu hydratacji zmianie ulega morfologia fazy C-S-H, a mianowicie z włókien do formy nazwanej przez Diamonda „plastrzem pszczelim” (13). Wytrzymałość tej podwójnej warstewki jest dość duża i pozostaje ona zazwyczaj nienaruszona w przypadku pęknięcia przebiegającego w pobliżu kruszywa (14). Za warstewką podwójną, Barnes i in. (11, 12) stwierdzili występowanie strefy porowatej, w której występują duże kryształy portlandytu i ettringitu. Kryształy te zazębiają się z zasadniczą masą zaczynu (15). Po kilku dniach hydratacji, pozostałe pustki (pory) wokół warstewki podwójnej wypełnione zostają małymi, płytkowymi kryształami portlandytu oraz żelem C-S-H, które łączą strefę przejściową z matrycą cementową. Występuje w niej także mniej niezhydratowanych ziaren cementu, co jest wynikiem większego stosunku w/c w strefie przejściowej (16). Występowanie dużych kryształów portlandytu wykazuje, że porowatość strefy przejściowej jest większa, niż matrycy cementowej w zasadniczej jej masie (17, 18).

#### 1. Introduction

The mechanical properties of concrete depend not only on the paste and aggregate strength, but also, to a large extent, on the adhesion of cement matrix to the aggregate grains and the composition of the interfacial transition zone of the aggregate with cement matrix. Observations of different authors (1–3) prove that the adhesion of paste to aggregate is the weakest link of the concrete strength. Many experimental results (4–9) indicate high impact on strength increase of the interfacial transition zone on the concrete strength increase.

The cement matrix microstructure in the immediate vicinity of aggregate grains differs in many ways from its microstructure in the main concrete mass. One of the main reasons is the “wall effect” that causes the accumulation of water on the surface of large aggregate grains, which leads to a local increase of the w/c ratio and the porosity of cement matrix. (10). Barnes et al. (11, 12) found a double layer of about 1  $\mu\text{m}$  on the aggregate surface. It is made up of portlandite that crystallizes from a solution oversaturated with calcium hydroxide in the paste pores. Portlandite crystals are oriented with *c* axis perpendicularly to the aggregate grain surface and are accompanied by C-S-H gel in the gaps. As the hydration progresses, the morphology of the C-S-H phase is changing, that is from fibers to a form called as “honeycomb” by Diamond (13). The strength of this double layer is quite high and usually remains intact in the case of cracks in the vicinity of the aggregate (14). Behind the double layer, Barnes et al. (11, 12) found a porous zone with large crystals of portlandite and ettringite. These crystals are interpenetrating with the main matrix mass (15). After a few days of hydration, the remaining voids around the double layer are filled with small portlandite plate crystals and C-S-H gel that join interfacial transition zone with cement matrix. It also contains lower content of non-hydrated cement grains, which is the result of a higher w/c ratio in the interfacial transition zone (16). The occurrence of large portlandite crystals proves that the porosity of the interfacial transition zone is greater than that of the cement matrix in its main mass (17, 18).

Scrivener i in. (19) wykazali, że dodatek pyłu krzemionkowego zmniejsza znacznie porowatość strefy przejściowej, na skutek lokowania się jego maleńkich cząstek w porach, w tej strefie. Powoduje to zmniejszenie porowatości i wzrost wytrzymałości betonu, zwłaszcza, że równocześnie zwiększa się zawartość fazy C-S-H w tej strefie oraz w całej masie betonu, w wyniku reakcji puzolanicznej krzemionki z jonami wapnia (20). W oparciu o te badania można wysunąć wniosek, że również dodatek pyłu bazaltowego, zawierającego około 40% cząstek mniejszych od 10  $\mu\text{m}$ , będzie miał korzystny wpływ na budowę strefy przejściowej (21). Podjęto więc badania strefy przejściowej w betonach z dodatkiem pyłu bazaltowego, który stanowił zamiennik piasku w ilości 10% i 20% masowo.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

W badaniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, którego skład chemiczny i fazowy przedstawiono w tabelicy 1. Powierzchnia właściwa cementu oznaczona aparatem Blaine'a wynosiła około 350  $\text{m}^2/\text{kg}$ , a gęstość 3,13  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Zastosowany do badań pył mineralny był odpadem powstającym w procesie produkcji mieszanki z kruszywa [MMA] stosowanego do wytwarzania mas mineralno-asfaltowych. W linii technologicznej produkcji MMA, kruszywa podawane są do suszarki, w której temperatura wynosi około 200°C. Spaliny opuszczające suszarkę porywają pył skalny i w separatorze wytrącane są grubsze frakcje tego pyłu, a frakcje drobne w filtrze tkaninowym. Te ostatnie gromadzone są w specjalnym zbiorniku i stanowią odpad produkcyjny. W badaniach zastosowano właśnie te odpadowe pyły mineralne z kruszyw bazaltowych, a więc pył bazaltowy. Powierzchnia właściwa pyłu, oznaczona metodą BET, wynosiła 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , a gęstość 2,99  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Skład tlenkowy i uziarnienie pyłu bazaltowego przedstawiono odpowiednio w tabelicy 2 oraz na rysunku 1. Największa zawartość cząstek przypada przy średnicy około 20  $\mu\text{m}$ . Dyfraktogram rent-

Tablica 1/Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU CEM I 42,5R I FAZOWY [BOGUE] KLINKIERU

CHEMICAL AND PHASE [BOGUE] COMPOSITION OF CEM I 42,5R AND CLINKER

Zawartość/Content, %		Zawartość faz/Phase content, %	
SiO <sub>2</sub>	19,39	C <sub>3</sub> S	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,67		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,34		
CaO	63,17	C <sub>2</sub> S	12
MgO	1,24		
SO <sub>3</sub>	2,95		
K <sub>2</sub> O	0,62	C <sub>3</sub> A	3
Na <sub>2</sub> O	0,17		
Cl <sup>-</sup>	0,07	C <sub>4</sub> AF	12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12		

Scrivener et al. (19) have shown that the addition of silica dust significantly reduces the porosity of the interfacial transition zone as a result of depositing its tiny particles in the pores of that zone. This is reducing the porosity and increasing the concrete strength, especially as the C-S-H phase content in this zone and in the whole cement matrix simultaneously increases as a result of the pozzolanic reaction of silica with calcium ions (20). Based on these studies, it can be concluded that the basalt dust additive containing about 40% of particles smaller than 10  $\mu\text{m}$ , will also have a beneficial effect on the structure of the interfacial transition zone (21). Therefore, studies were carried out related to the transition zone in concrete with the basalt dust addition, that substituted sand in the amount of 10% and 20% by mass.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Portland cement CEM I 42.5R was used in the experiment. Its chemical and phase composition is shown in Table 1. The Blaine's specific surface of cement was about 350  $\text{m}^2/\text{kg}$ , and its density was 3.13  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Mineral powder used during the research was a waste material generated in the production process of aggregate [MMA] used for production of mineral-asphalt mixtures. In MMA production line, aggregates are fed into a dryer where the temperature is about 200°C. Exhaust gases leaving the dryer are transporting the rock dust from the aggregate. Thicker fractions are precipitated in the separator, while the fine fractions are precipitated in the fabric filter. The latter ones, collected in a special tank, are production waste. The study uses these waste mineral dusts from basalt aggregates, i.e. basalt dust. The specific surface area of powder, determined with BET method, was 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , and density 2.99  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Oxide composition and grain size of basalt powder are shown in Table 2 and Fig. 1. The highest particle content occurs at a diameter of about 20  $\mu\text{m}$ . The X-ray pattern of basalt powder is shown in Fig. 2. In

Tablica 2/Table 2

SKŁAD CHEMICZNY PYŁU BAZALTOWEGO/

CHEMICAL COMPOSITION OF BASALT POWDER

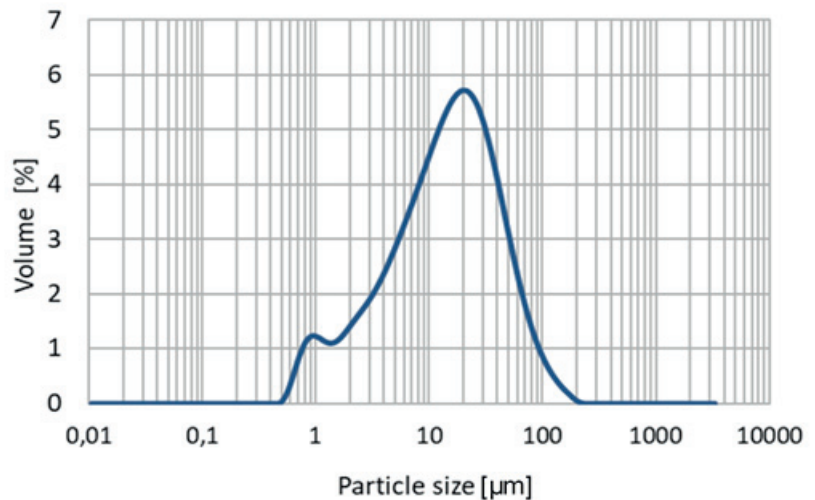
Zawartość tlenków/Oxide content, %	
SiO <sub>2</sub>	42,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,05
CaO	13,00
MgO	7,82
SO <sub>3</sub>	0,07
K <sub>2</sub> O	1,15
Na <sub>2</sub> O	1,76
Cl <sup>-</sup>	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,80
MnO	0,25

genowski pyłu bazaltowego pokazano na rysunku 2. W składzie pyłu bazaltowego dominują glinokrzemiany: diopsyd, a następnie albit i analcym.

Przeprowadzono badania betonu bez dodatku pyłu bazaltowego B0 oraz betonów, w których piasek zastąpiono częściowo pyłem bazaltowym w ilości 10% i 20% masowych, oznaczonych odpowiednio B10 i B20. Składy betonów podano w tabelicy 3.

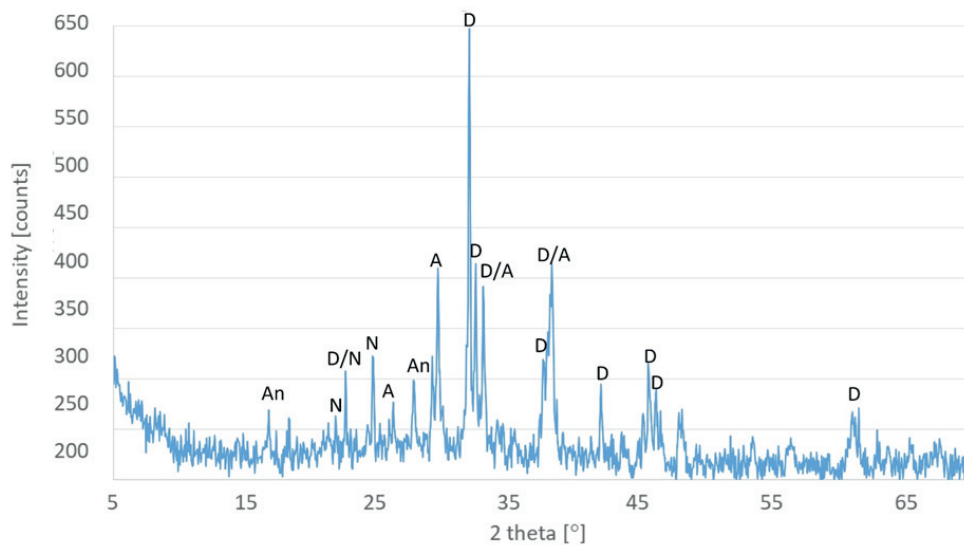
## 2.2. Metody

Budowę strefy przejściowej kruszywa z matrycą cementową w betonie z dodatkiem pyłu bazaltowego oraz referencyjnego, bez dodatku, badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym wyposażonym w urządzenie do mikroanaliz rentgenowskich. Stosowano aparat Nova Nano SEM 200. Mikroanalizy rentgenowskie podają skład chemiczny analizowanego mikroobszaru, co pozwala na jednoznaczną identyfikację badanej fazy.



Rys. 1. Krzywa uziarnienia pyłu bazaltowego

Fig. 1. Basalt dust grading curve



Rys. 2. Dyfraktogram pyłu bazaltowego: A - albit, An - analcym, D - diopsyd, N - oliwin

Fig. 2. XRD pattern of basalt dust: A - albite, An - analcime, D - diopside, N - olivine

## 3. Wyniki i dyskusja

Z przedstawionych na rysunku 3 obrazów mikrostruktury strefy przejściowej po 14 dniach hydratacji wynika, że jej budowa różni się w betonie bez pyłu oraz w betonie z 10% dodatkiem pyłu. W strefie przejściowej w betonie bez dodatku pyłu [rysunek 3a] widoczny jest szereg mikrorys na granicy ziarno kruszywa – matryca cementowa, które ulegają propagacji w głąb matrycy cementowej. Świadczy to o słabszej strefie przejściowej. Mikrostruktura matrycy cementowej w betonie z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego [rysunek 3b] wykazuje, że dodatek pyłu bazaltowego spowodował wzmocnienie stref przejściowych. Mikrostruktura w obrębie stref przejściowych jest bardziej zwarta i ma szczelną budowę. Praktycznie nie znaleziono propagacji mikropęknięć w obrębie strefy przejściowej.

the composition of basalt dust the aluminosilicates are dominating: diopside, followed by albite and analcime.

Concrete was tested without the addition of basalt dust B0 and with this dust replacing partially 10% and 20% by mass of sand, designated B10 and B20, respectively. The composition of concretes is given in Table 3.

### 2.2. Methods

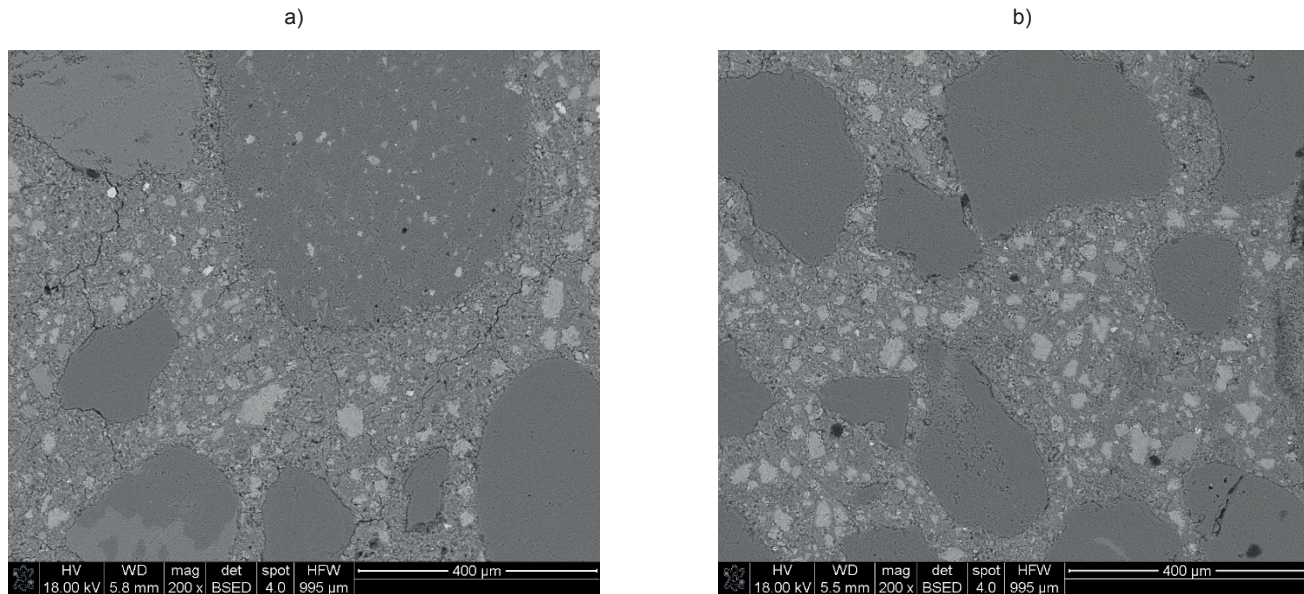
The structure of the interfacial transition zone of the aggregate with a cement matrix in concrete with addition of basalt dust and reference without addition, was examined with a scanning electron microscope SEM equipped with EDAX. Nova Nano SEM 200 device was used. X-ray microanalyses provide the chemical composition of the analyzed micro-areas, which helped the identification of the examined phase.

Tablica 3/Table 3

SKŁADY BADANYCH BETONÓW/CONCRETES COMPOSITION

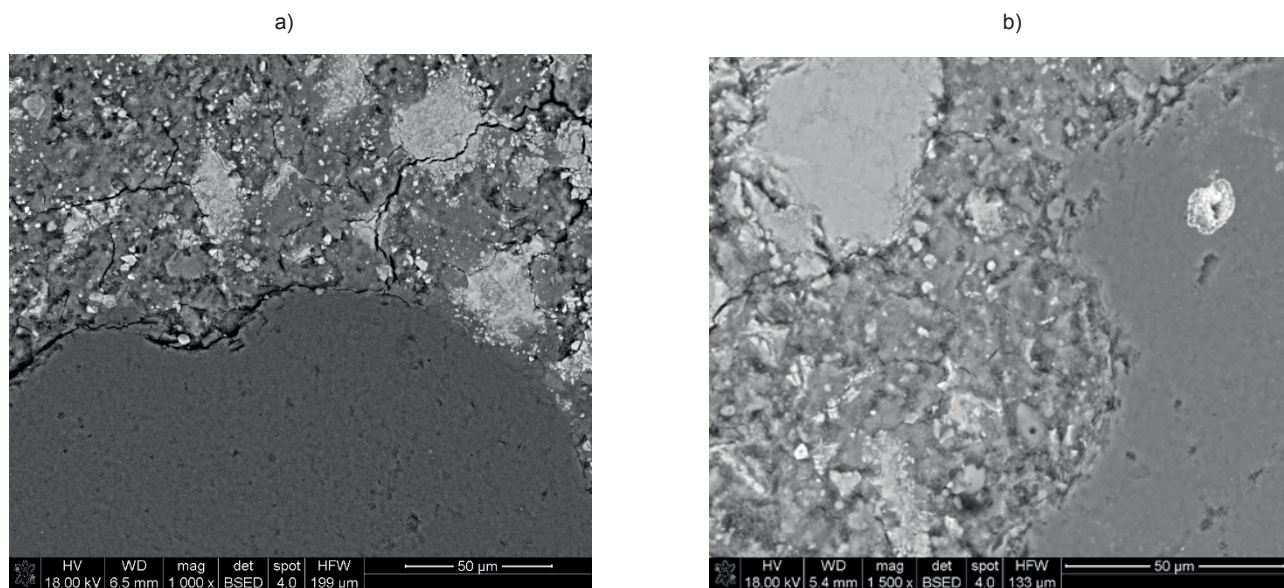
Beton / Concrete	Cement	Woda / Water	Pył bazaltowy Basalt dust	Piasek / Sand	Kruszywo / Aggregate		Domieszka* Admixture*
					2/8 mm	8/16 mm	
kg/m <sup>3</sup>							
B0	350	140	0	676	512	770	4,6
B10			68	608			5,6
B20			135	541			7,0

\*Uwaga: domieszka jest polikarboksylenem; Remark: admixture is polycarboxylate



Rys. 3. Mikrostruktura betonu po 14 dniach hydratacji, z dobrze widocznymi strefami przejściowymi: a) bez dodatku pyłu bazaltowego, b) z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego

Fig. 3. Microstructure of concrete after 14 days of hardening, with well visible transition zones: a) without basalt dust addition, b) with 10% addition



Rys. 4. Mikrostruktura betonu po 28 dniach hydratacji: a) beton bez pyłu bazaltowego, b) beton z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego

Fig. 4. Concrete microstructure after 28 days of hydration: a) concrete without basalt dust addition, b) concrete with 10% of basalt dust addition

Podobnie zwarta strefa przejściowa występuje w betonie z dodatkiem pyłu bazaltowego po 28 dniach hydratacji [rysunek 4]. W betonie bez dodatku pyłu mikropęknięcia przebiegają wzdłuż granicy między kruszywem a matrycą cementową, a następnie

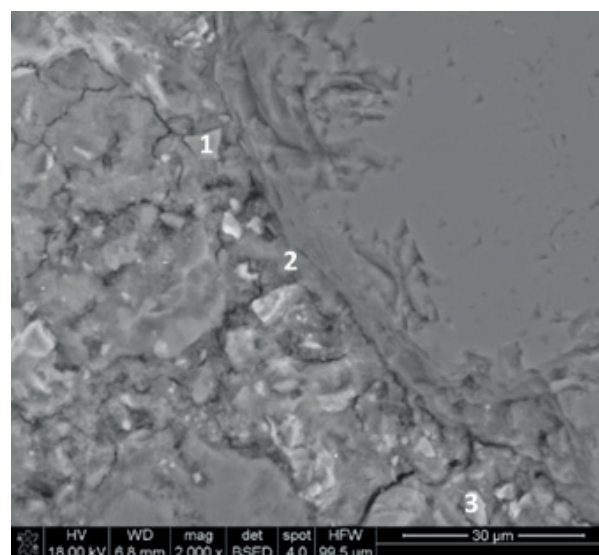
### 3. Results and discussion

The microstructure of the interfacial transition zone after 14 days of hydration presented in Fig. 3 shows that the transition zone differs

ulegają propagacji w głąb matrycy cementowej [rysunek 4a]. Natomiast w betonie z dodatkiem pyłu [rysunek 4b] mikrostruktura strefy przejściowej ma zwartą budowę, brak porów w tej strefie, a szczególnie mikro-spękań, co wskazuje na dobre wiązanie matrycy z kruszywem, w wyniku dodatku pyłu bazaltowego.

Mikrostrukturę strefy przejściowej w betonie z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego po 7 dniach hydratacji przedstawiono na rysunku 5. W strefie przejściowej widoczne są jasne ziarenka pyłu bazaltowego, które oznaczono punktami 1 i 3. Przedstawiona na rysunku 6 mikroanaliza rentgenowska wykazała, że jest to glinokrzemian sodu (albit) – punkt 1 oraz oliwin – punkt 3. Cząstki pyłu bazaltowego otoczone są zwartą warstwą fazy C-S-H oznaczonej na rys. 5 punktem 2. Trzeba podkreślić, że znaczną część rysunków w tej części artykułu zaczerpnięto z monografii autorki (21).

Na podstawie wykonanych mikroanaliz stwierdzono również, że minerały w ziarnach bazaltu, mogą reagować z jonami wapniowymi, zawartymi w roztworze w porach stwardniałego zaczynu cementowego. W matrycy cementowej w betonie z 20% dodatkiem pyłu bazaltowego, pokazanej na rysunku 7 widać jasne cząstki pyłu bazaltowego [rysunki 8a i 8b] w zwartej pozbawionej mikrospękań strefie przejściowej, które znajdują się obok większego ziarna kruszywa. Analiza składu minerału oznaczonego punktem 1 na rysunku 7 pozwala stwierdzić, że jest to oliwin [rysunek 8a] natomiast minerał oznaczony punktem 2 jest glinokrzemianem sodu - albitem [rysunek 8b]. W zwartej strefie przejściowej drobne cząstki pyłu są otoczone fazą C-S-H; uszczelniają one mikrostrukturę tej strefy, pełniąc rolę mikrokruszywa o dużej wytrzymałości. Z mikroanalizy rentgenowskiej pokazanej na rysunkach 8a) i 8c) wynika, że zachodzi stopniowa wymiana jonów między ziarnem oliwinu i otaczającą go fazą C-S-H. Jony wapnia dyfundują do struktury oliwinu, zastępując pozycje jonów magnezu, a te ostatnie przechodzą do fazy C-S-H. Powoduje to wzbogacenie tej fazy w magnez [rysunek 8c], a te jony lokują się prawdopodobnie między warstwami fazy C-S-H lub na zewnętrznych powierzchniach warstw, gdzie są wiązane przez grupy silanolowe (22). Ta zmiana składu

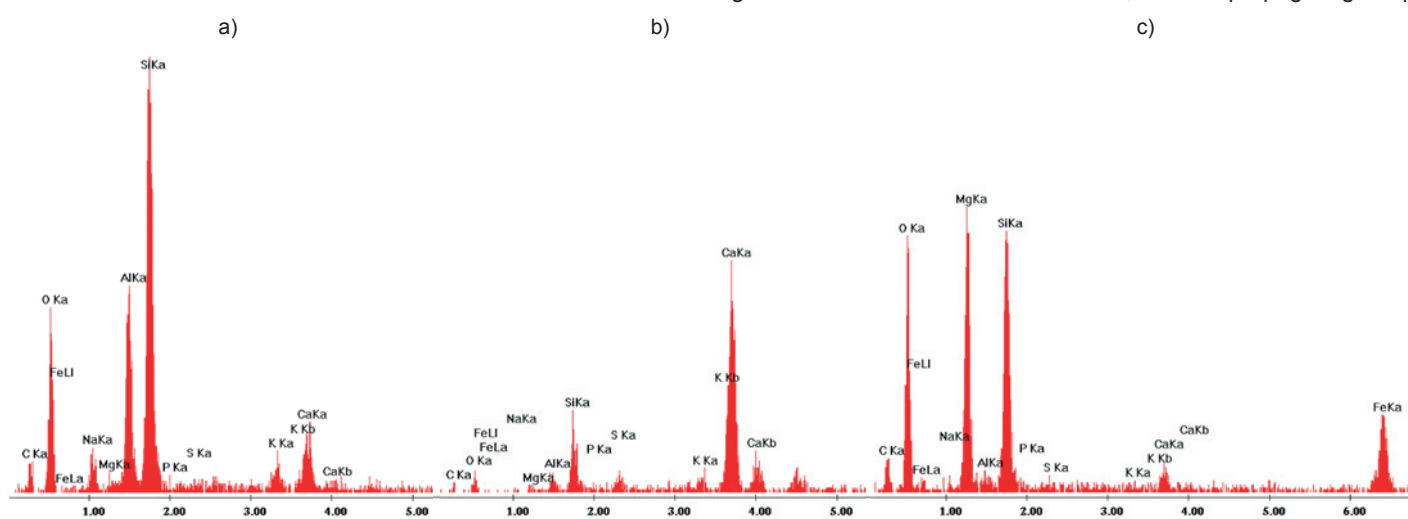


Rys. 5. Mikrostruktura strefy przejściowej w betonie z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego po 7 dniach hydratacji (21)

Fig. 5. Microstructure of the interfacial transition zone in concrete with 10% basalt dust addition after 7 days of hydration (21)

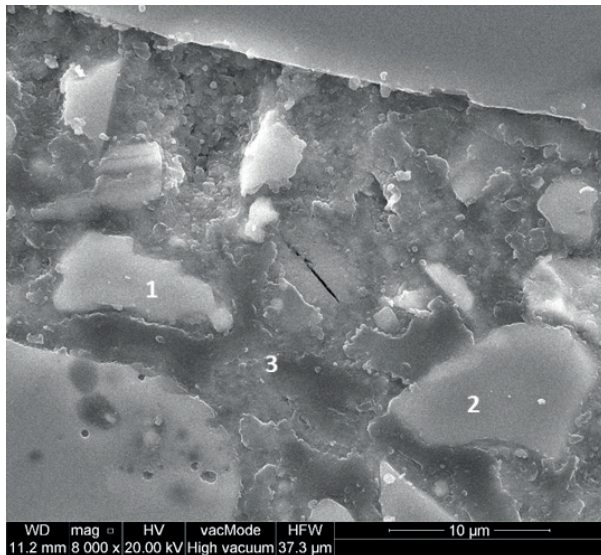
in dust-free concrete and in concrete with 10% dust addition. In the concrete interfacial transition zone, without dust addition [Fig. 3a] the series of micro-cracks at the border between the aggregate grains and cement matrix are formed, which propagate deep into cement matrix. This indicates a weaker interfacial transition zone. The microstructure of cement matrix in concrete with 10% basalt dust addition [Fig. 3b] gives the proof that the basalt dust addition has strengthened the interfacial transition zones. Microstructure of these zones is more compact and has a more sealed structure. The propagation of micro-cracks within interfacial transition zone is practically unnoticeable.

A similarly compact interfacial transition zone was found in concrete with basalt dust additive after 28 days of hydration [Fig. 4]. In concrete without dust addition micro-cracks along the aggregate grains and cement matrix are formed, and are propagating deep



Rys. 6. Mikroanalizy rentgenowskie w punktach zaznaczonych na rysunku 5: a) albit – punkt 1, b) faza C-S-H – punkt 2, c) oliwin – punkt 3 (21)

Fig. 6. X-ray microanalyses at the points marked in Fig. 5: a) albite – point 1, b) C-S-H phase – point 2, c) olivine – point 3 (21)



Rys. 7. Matryca cementowa w strefie przejściowej przy dużym ziarnie kruszywa w betonie z dodatkiem 20% pyłu bazaltowego po 7 dniach hydratacji

Fig. 7. Cement matrix in interfacial transition zone near the big aggregate grain in concrete with 20% basalt dust addition after 7 days of hydration

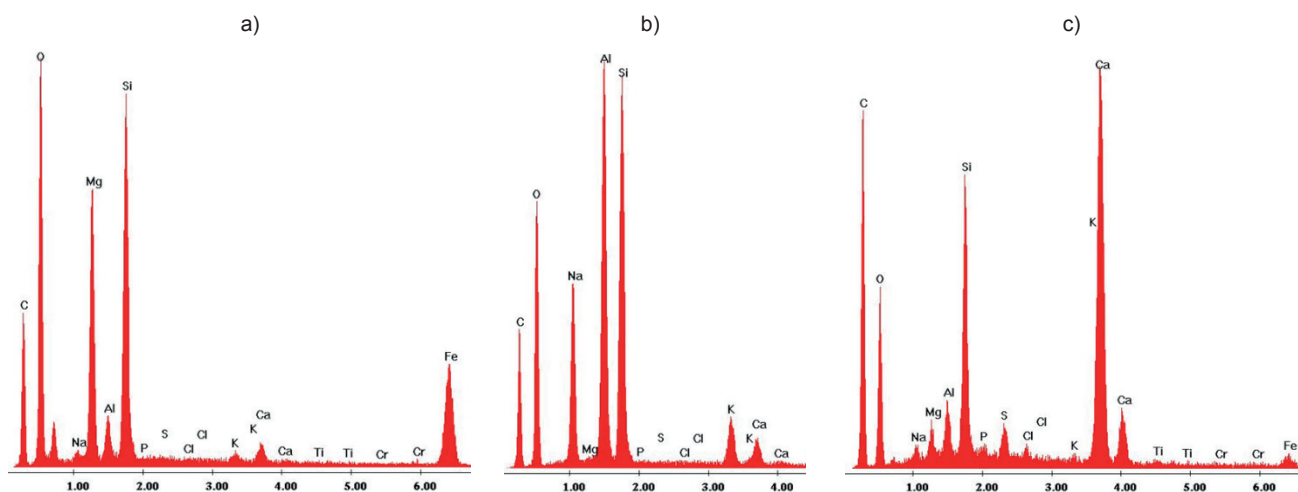
ziaren oliwiny oraz fazy C-S-H powoduje powstawanie bardzo mocnych wiązań między drobnymi cząstkami pyłów bazaltowych oraz fazą C-S-H w matrycy cementowej, co także przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości betonu. Analiza rentgenowska mikroobszaru oznaczonego punktem 3 na rysunku 7 wykazuje, że jest to faza C-S-H o małym stosunku molowym C/S, wzbogacona w magnez, sód i potas [rysunek 8c]. Występowanie potasu w fazie C-S-H związane jest ze znacznym jego stężeniem w roztworze w porach zaczynu (23, 14).

Mikroanaliza rentgenowska punktów 1 i 2 zaznaczonych na rysunku 9, wskazuje na dyfuzję jonów sodu z albitu i wbudowywaniu się ich w strukturę fazy C-S-H. Świadczy o tym mała zawartość sodu w albitcie [rysunek 10a], który podstawia w fazie C-S-H jony wapnia [rysunek 10b]. Mikro-obszary oznaczone punktami 3 i 4 stanowią typową fazę C-S-H.

into cement matrix [Fig. 4a]. On the other hand, the dust addition to concrete [Fig. 4b] the microstructure of interfacial transition zone is modifying, that became much more compact and the pores in this zone are practically disappearing, especially the micro-cracks. This indicates the more compact microstructure and good bond between cement matrix and aggregate grains, as a result of basalt dust addition.

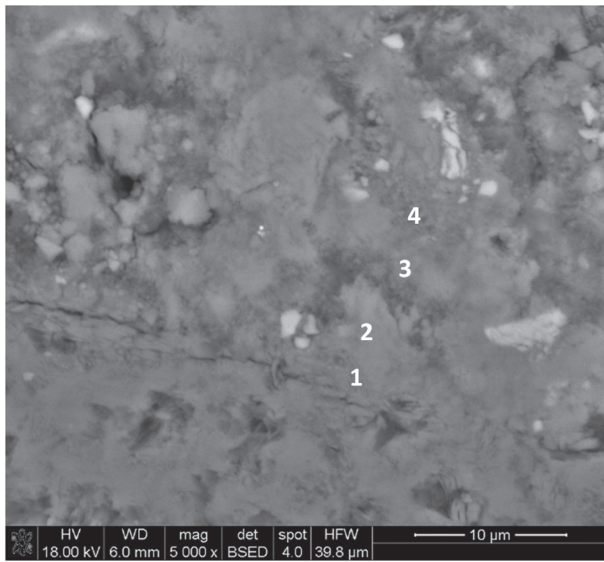
The microstructure of interfacial transition zone in concrete with 10% basalt dust addition after 7 days of hydration is shown in Figure 5. In the interfacial transition zone, bright basalt dust grains are visible – marked with points 1 and 3. X-ray microanalysis in Fig. 6 is showing that it is sodium aluminosilicate (albite) – point 1 and olivine – point 3. Basalt dust particles are surrounded with a compact layer of C-S-H phase marked in Fig. 5 with point 2. It should be underlined that the significant part of Figs. in this part of the paper is adopted of the author's monography (21).

Based on performed microanalyses, it was also found that minerals in basalt grains could react with calcium ions from the concrete pores solution. In cement matrix, in concrete with 20% basalt dust addition, as shown in Fig. 7, bright basalt dust particles [Figs. 8a and 8b] in the compact, micro-crack-free interfacial transition zone are visible adjacent to a larger aggregate grain. Minerals chemical composition indicated that point 1 in Fig. 7 is olivine [Fig. 8a], and point 2 is albite [Fig. 8b]. Fine dust particles in a compact transition zone are surrounded with C-S-H phase and it seems that a strong bond in this zone microstructure is formed. The dust particles are acting as high-strength micro-aggregates. The X-ray microanalysis presented in Figs. 8a and 8c are showing that there is gradual ions exchange between the olivine crystals and the surrounding C-S-H phase. Calcium ions diffuse into the olivine structure, replacing the magnesium ions, and the latter are in turn occupying the positions in C-S-H phase. This way it enriches this phase with magnesium [Fig. 8c] the ions of which are likely to be located between the C-S-H phase layers or on the outer surfaces of the layers, where they are bonded with silanol groups (22). This change of the composition of



Rys. 8. Mikroanaliza rentgenowska w punktach zaznaczonych na rysunku 7: a) kryształ oliwiny – punkt 1, b) kryształ albitu – punkt 2, c) faza C-S-H wzbogacona w magnez, sód, a także nieznacznie w potas – punkt 3

Fig. 8. X-ray microanalyses of the points marked in Fig. 7: a) olivine crystal – point 1, b) albite crystal – point 2, c) C-S-H phase enriched in magnesium, sodium and also slightly enriched in potassium – point 3



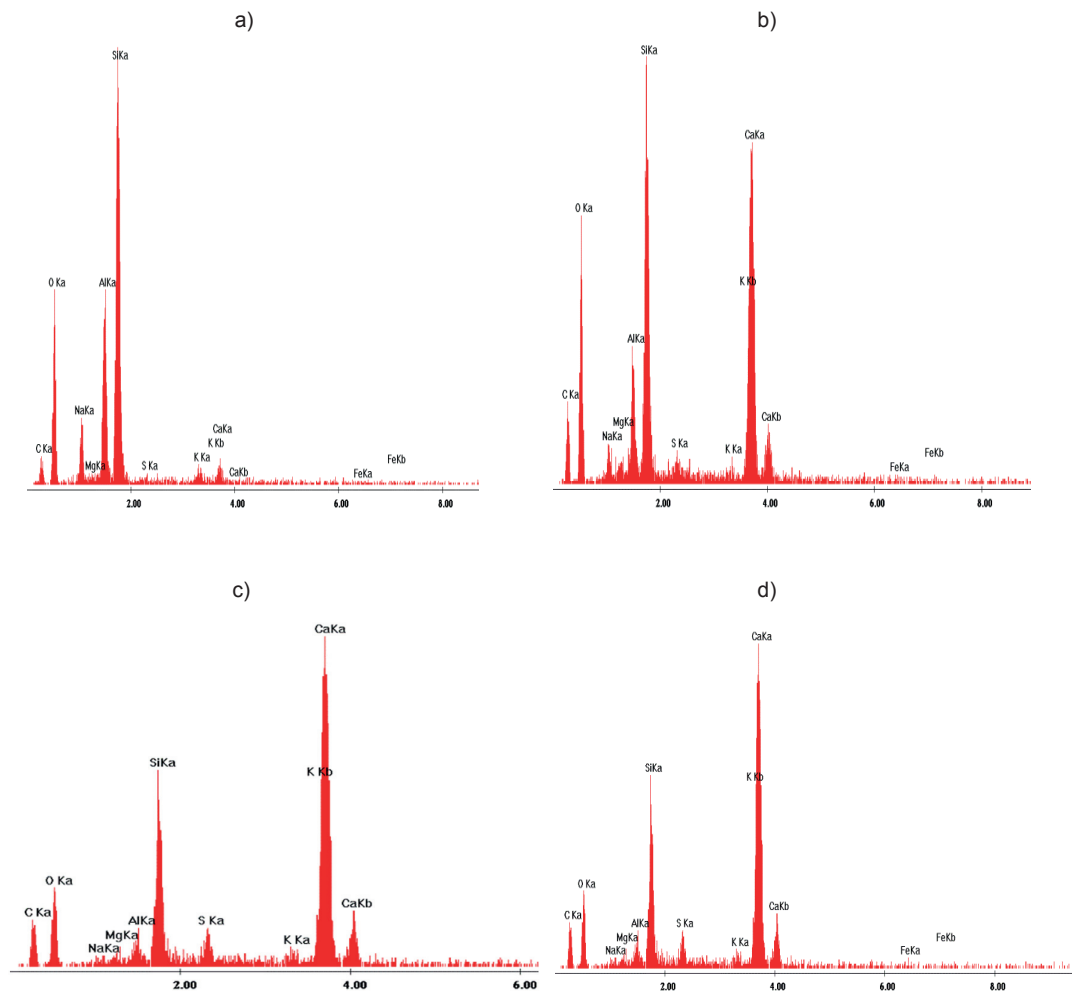
Rys. 9. Mikrostruktura matrycy cementowej w betonie z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego, po 14 dniach hydratacji

Fig. 9. Microstructure of the cement matrix in concrete with 10% basalt dust addition after 14 days of hydration

olivine crystals and the C-S-H phase results in very strong bonds between fine basalt dust particles and the C-S-H phase in cement matrix, which also contributes to increased concrete strength. X-ray micro-analysis of the point 3 in Fig. 7 is indicating that it is a C-S-H phase with a low molar C/S ratio, enriched in magnesium, sodium and potassium [Fig. 8c]. The presence of potassium in the C-S-H phase is related to its significant concentration in the solution in the paste pores (23, 14).

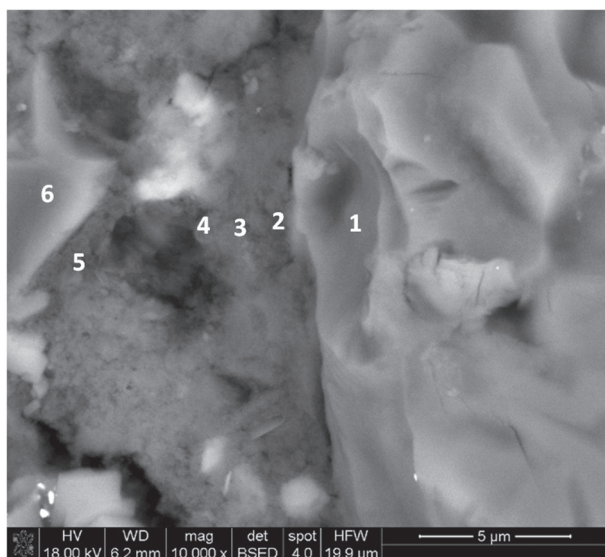
X-ray microanalysis in the points 1 and 2 in Fig. 9 indicates the diffusion of sodium ions from albite and their incorporation into the C-S-H phase structure. This is evidenced by low sodium content in albite [Fig. 10a] that substitutes calcium ions in the C-S-H phase [Fig. 10b]. The point 3 and 4 are showing the composition typical for C-S-H phase.

Another example of the reaction with calcium ions from the C-S-H phase with albite is shown in Fig. 11. The X-ray microanalysis in point 6 in Fig. 11 is showing that the albite crystal was enriched in calcium ions which probably substituted the sodium ions and caused their lower content [Fig. 12a]. Thus it is the exchange of calcium and sodium ions between albite and C-S-H phase and the proof is its composition [point 5 in Fig. 11] shown in Fig. 12b.



Rys. 10. Mikroanalizy rentgenowskie w punktach zaznaczonych na rysunku 9: a) cząstki albitu – punkt 1, b) faza C-S-H wzbogacona w sód – punkt 2, c) i d) typowa faza C-S-H – punkty 3 i 4

Fig. 10. X-ray microanalysis at the points marked in figure 9: a) albite particles - point 1, b) C-S-H phase enriched with sodium - point 2, c) and d) typical phase C-S-H - points 3 and 4



Rys. 11. Mikrostruktura betonu z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego po 14 dniach hydratacji

Fig. 11. Microstructure of concrete with 10% basalt dust addition after 14 days of hydration

Kolejnym przykładem reakcji z jonami wapnia z fazy C-S-H jest albit, pokazany na rysunku 11. Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarze oznaczonym na rysunku 11 punktem 6 wykazuje, że kryształ albitu został wzbogacony w wapń, ale ma mniejszą zawartość sodu [rysunek 12a]. Wynika to z dyfuzji jonów wapnia i ich wnikania do struktury albitu, który z kolei uwalnia jony sodu do roztworu w porach zaczynu. Jony te ulegają absorpcji przez C-S-H, o czym świadczy jej skład w punkcie 5 na rysunku 11 [rysunek 12b].

Przedstawione na rysunku 14 mikroanalizy rentgenowskie w punktach 3 i 4 z rysunku 13 również wskazują na analogiczną wymianę jonów sodu i wapnia. Jony wapnia podstawiają jony sodu w warstwach powierzchniowych struktury albitu [rysunek 14a]. Ulegają one z kolei absorpcji przez fazę C-S-H, w której podstawiają jony wapnia [rysunek 14b].

Podobne wyniki badań strefy przejściowej uzyskali Grzeszczyk i Starzyk (23) oraz Garbacik i in. (24), wykazując, że jony wapnia dyfundują z roztworu w porach do warstw powierzchniowych

This process is well known in petrography in the case of albite  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  which forms solid solutions with anorthite  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  in which sodium and calcium ions can be mutually substituted.

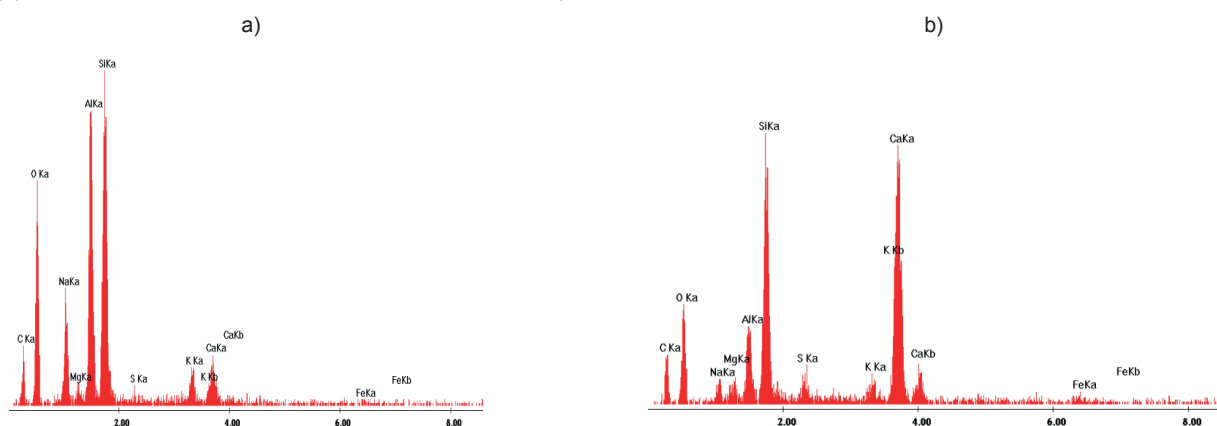
The X-ray microanalysis at points 3 and 4 in Fig. 13, shown in Fig. 14, also indicates a similar exchange of sodium and calcium ions. Calcium ions substitute sodium ions in surface layers of albite structure [Fig. 14a], which are in turn absorbed with a C-S-H phase, in which they substitute calcium ions [Fig. 14b].

Similar results of interfacial transition zone study were obtained by Grzeszczyk and Starzyk (23) and Garbacik et al. (24), demonstrating that calcium ions diffusion from the solution in pores to surface layers of feldspars included in the aggregate and substitute sodium ions in their structure. This leads to gradual transformation of albite into a C-S-H phase that fills the interfacial transition zone, creating a compact, high-strength microstructure, as evidenced by the lack of micro-cracks in these micro-areas.

In the interfacial transition zone of concrete without basalt dust addition, portlandite crystals are visible in many places – Fig. 15, which was not found in the case of concrete with basalt dust addition – Figs. 16 and 17. This does not mean, however, that basalt dust addition has reduced the calcium hydroxide content in cement matrix (21). Finer than cement grains, basalt dust particles thicken the microstructure of hardened cement matrix, resulting in the lack of larger pores in which portlandite crystals can be formed. Much smaller portlandite crystals, or amorphous forms of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  that is more difficult to find under the scanning microscope, were probably formed in the cement matrix with basalt dust addition.

C-S-H phase, that shows a good bond with aggregate grains, dominates in the interfacial transition zone of concrete with basalt dust additive. This is particularly evident in the image of a concrete fracture with 10% basalt dust content. A compact interfacial transition zone can be seen, built mainly from C-S-H phase, as shown in Figure 16 and 17.

The beneficial effect of basalt dust on the microstructure of interfacial transition zone is related mainly to dust acting as a filler. However, in the work (21) it was shown that the surface of basalt



Rys. 12. Mikroanaliza rentgenowska w punktach zaznaczonych na rysunku 11: a) kryształ albitu – punkt 6, b) faza C-S-H – punkt 5

Fig. 12. X-ray microanalyses at the points marked in Fig. 11: a) albite crystal – point 6, b) C-S-H phase – point 5

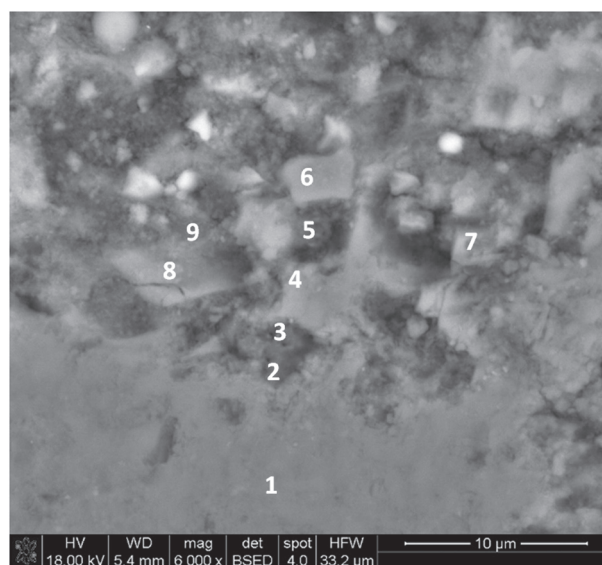


skaleni, zawartych w kruszywie i podstawiają w ich strukturze jony sodu. Prowadzi to do stopniowej przemiany albitu w fazę C-S-H, która wypełnia strefę przejściową, tworząc zwartą mikrostrukturę o dużej wytrzymałości, o czym świadczy brak mikrospękań w tych mikroobszarach.

W strefie przejściowej w betonie bez dodatku pyłu bazaltowego w wielu miejscach widoczne są kryształy portlandytu – rysunek 15, których nie znaleziono w przypadku betonu z dodatkiem pyłu bazaltowego – rysunki 16 i 17. Nie oznacza to jednak, że dodatek pyłu bazaltowego spowodował zmniejszenie zawartości wodorotlenku wapnia w matrycy cementowej (21). Drobniejsze od ziaren cementu cząstki pyłu bazaltowego spowodowały uszczelnienie mikrostruktury matrycy cementowej, w wyniku czego nie było większych porów, w których mogłyby powstawać kryształy portlandytu. W zaczynie z dodatkiem pyłu bazaltowego powstały prawdopodobnie dużo mniejsze kryształy portlandytu, lub amorficzna faza  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , które trudniej jest zidentyfikować w obrazach pod skaningowym mikroskopem elektronowym.

W strefie przejściowej w betonie z dodatkiem pyłu bazaltowego dominuje faza C-S-H, która wykazuje dobre wiązanie z ziarnami kruszywa. Szczególnie widoczne jest to na obrazie przełamu betonu z 10% udziałem pyłu bazaltowego. Widać zwartą strefę przejściową, zbudowaną głównie z fazy C-S-H, co pokazano na rysunkach 16 i 17.

Korzystne oddziaływanie pyłu bazaltowego na mikrostrukturę strefy przejściowej ma głównie związek z pełnieniem przez pył roli wypełniacza. Jednak w pracy autorki (21) wykazano, że powierzchnia ziaren pyłu bazaltowego może również stanowić aktywne centra odgrywające rolę heterogenicznych zarodków dla niektórych hydratów, a szczególnie fazy C-S-H. Wzrost zawartości fazy C-S-H, która wykazuje dobre wiązania z ziarnami kruszywa [rysunek 16], powoduje znaczne zmniejszenie porowatości strefy przejściowej, a tym samym zwiększenie wytrzymałości betonu.



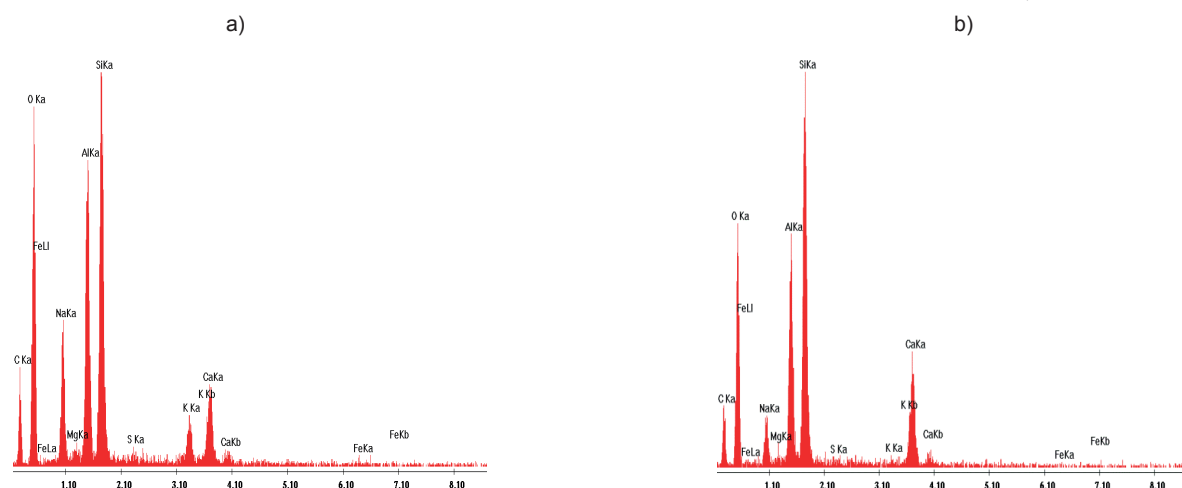
Rys. 13. Mikrostruktura betonu po 28 dniach hydratacji z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego

Fig. 13. Microstructure of concrete with 10% basalt dust addition after 28 days of hydration

dust particles may be also the active centre for heterogeneous nucleation of hydrates, especially for C-S-H phase. The increase of the C-S-H phase, which, as it has proved, closely adheres to aggregate surface [Fig. 16], causes a significant porosity decrease in the interfacial transition zone, and thus an increase in the concrete strength.

#### 4. Summary

The compact microstructure of interfacial transition zone indicates a good bond of cement matrix with aggregates, which is a crucial factor determining the properties of concrete and, above all, its strength. The microstructure of interfacial transition zone differs significantly from the microstructure of the cement matrix in its mass. As a result of the so-called “wall effect”, w/c ratio in the immediate



Rys. 14. Mikroanaliza rentgenowska w punktach zaznaczonych na rysunku 13: a) albit – punkt 3, b) albit zawierający znacznie więcej jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , a mniej  $\text{Na}^+$  – punkt 4

Fig. 14. X-ray microanalyses at the points marked in Fig. 13: a) albite – point 3, b) albite – point 4 with much higher calcium ions and poorer in sodium ions

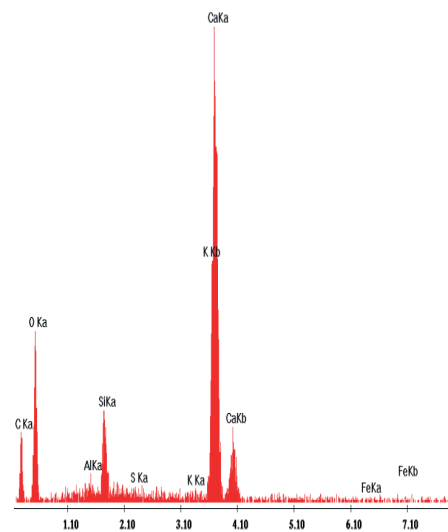
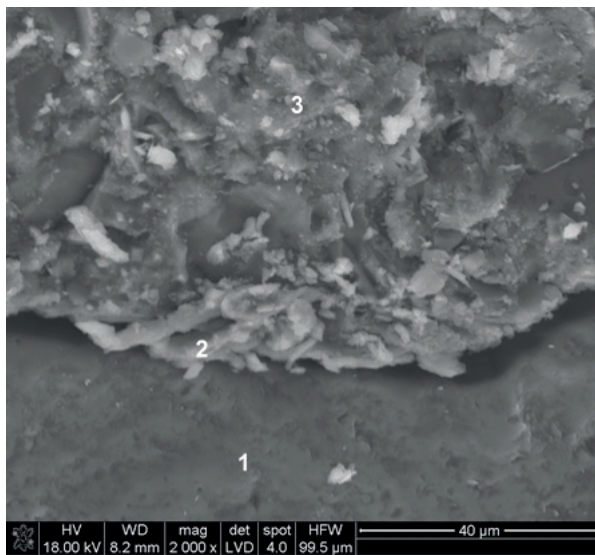


Fig. 15. Interfacial transition zone in concrete without basalt dust after 28 days of hydration: point 1 – aggregate grain, point 2 – portlandite and its microanalysis, point 3 – C-S-H phase

Rys. 15. Strefa przejściowa w betonie bez dodatku pyłu bazaltowego po 28 dniach hydratacji: punkt 1 – ziarno kruszywa, punkt 2 – portlandyt i jego mikroanaliza, punkt 3 – faza C-S-H

#### 4. Podsumowanie

Zwarta mikrostruktura strefy przejściowej wskazuje na dobre wiązanie matrycy cementowej z kruszywem, co decyduje w dużym stopniu o właściwościach betonu, a przede wszystkim o jego wytrzymałości. Mikrostruktura strefy przejściowej różni się od mikrostruktury matrycy cementowej w jej masie. W wyniku tak zwanego „efektu ściany”, w bezpośrednim sąsiedztwie kruszywa jest większy stosunek w/c, a jednocześnie zmniejsza się gęstość upakowania ziaren cementu. W konsekwencji, strefa przejściowa, wzbogacona w wodorotlenek wapnia, ma zwiększoną porowatość w porównaniu z matrycą cementową.

Dodatek pyłu bazaltowego do betonu powoduje bardzo korzystne zmiany jego mikrostruktury. Małe cząstki pyłu lokują się w porach, między innymi w strefie przejściowej, powodując zmniejszenie jej porowatości i zwiększając głównie zwartość fazy C-S-H. Równocześnie poprawia się wiązanie fazy C-S-H z ziarnami kruszywa, a tym samym zwiększenie wytrzymałości betonu. Cząstki pyłów bazaltowych mają nierówną i szorstką powierzchnię, co jak wiadomo również wpływa na wzmocnienie strefy przejściowej.

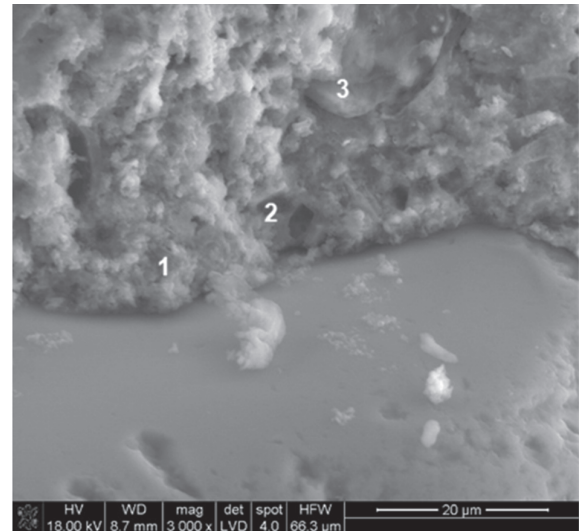


Fig. 16. Microstructure of the interfacial transition zone in concrete with 10% basalt dust addition after 28 days of hydration

Rys. 16. Mikrostruktura strefy przejściowej w betonie z 10% dodatkiem pyłu bazaltowego po 28 dniach hydratacji

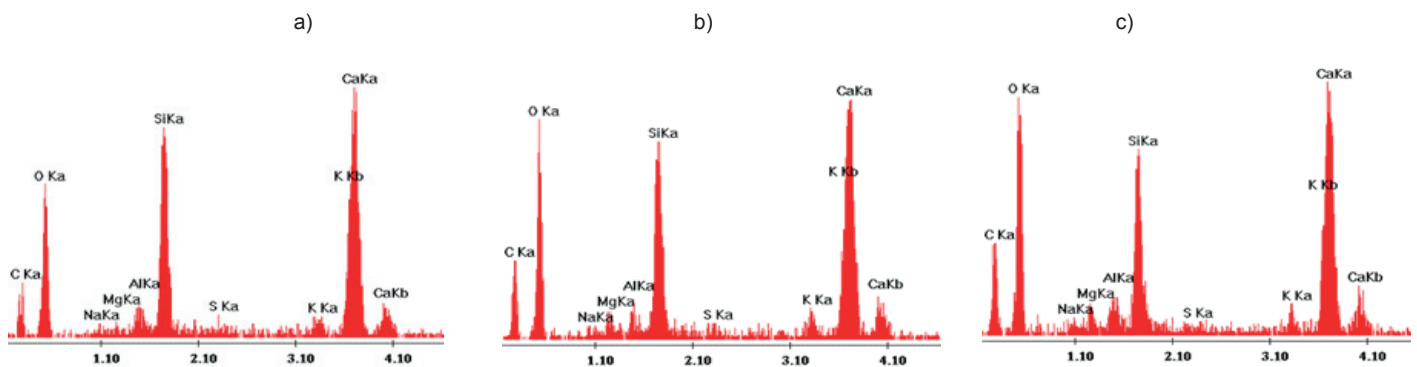


Fig. 17. X-ray microanalyses of C-S-H a–c phase in points 1–3, indicated in Figure 16

Rys. 17. Mikroanalizy rentgenowskie fazy C-S-H a – c w punktach 1 – 3, zaznaczonych na rysunku 16

Między niektórymi minerałami, które znajdują się na powierzchni cząstek pyłu bazaltowego, a roztworem w porach betonu o dużym stężeniu jonów wapnia, zachodzą reakcje, w wyniku których strefa przejściowa ulega zmianie. Jony sodowe i magnezowe zawarte w skaleniach w pyłe bazaltowym dyfundują do fazy C-S-H, podstawiając w jej strukturze jony wapnia, lub lokują się w strefach międzywarstwowych. Z kolei jony wapnia wbudowują się w strukturę skaleni, występujących na powierzchni ziaren kruszywa. Te reakcje minerałów zawartych w pyłe bazaltowym z fazą C-S-H powodują powstawanie bardzo mocnych wiązań cząstek pyłów bazaltowych z fazą C-S-H w matrycy cementowej, co ma bardzo korzystny wpływ na wytrzymałość betonu.

W betonie z dodatkiem pyłu bazaltowego strefa przejściowa ma zupełnie zmienioną zwartą mikrostrukturę o dobrej wytrzymałości, o czym świadczy brak powstawania mikropęknięć w tym obszarze. Konsekwencją tej budowy strefy przejściowej między kruszywem i matrycą cementową jest poprawa wytrzymałości betonów.

## Literatura / References

1. K. M. Alexander, J. Wardlaw, D. J. Gilbert, Aggregate-cement bond, cement paste strength and the strength of concrete, *Proc. Int. Conf. Struct. Concr.*, 59–81 (1968).
2. T. T. C. Hsu, F. O. Slate, G. M. Sturman, G. Winter, Microcracking of plain concrete and the shape of the stress-strain curve, *ACI Mat. J.*, 60, 209–224 (1963).
3. S. Mindess, S. Diamond, A preliminary SEM study of crack propagation in mortar, *Cem. Concr. Res.*, **10**, 509–519 (1980).
4. A. Bentur, A. Goldman, M. D. Cohen, The contribution of the transition zone to the strength of high quality silica fume concretes, *Proc. Mat. Res. Soc. Sym.*, 114, 97–103 (1988).
5. R. J. Detwiler, P. K. Mehta, Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete, *Mat. J.*, 86, 609–614 (1989).
6. A. Godman, A. Bentur, Bond effects in high-strength silica fume concretes, *Mat. J.*, 86, 440–449 (1989).
7. W. Keru, Z. Jianhua, The influence of the matrix-aggregate bond on the strength and brittleness of concrete, *Proc. Mat. Res. Soc. Sym.*, 114, 29–34 (1988).
8. S. Mindess, Significance to concrete performance of interfaces and bond: Challenges of the future, 8th ICCO, v. I, 151–157, Rio de Janeiro 1986.
9. M. Regourd, Microstructure of high strength cement paste systems, *Mat. Res. Soc. Sym.*, 42, 3–17 (1985).
10. K. L. Scrivener, E. M. Gartner, Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, *Proc. Mat. Res. Soc. Sym.*, 114, 77–85 (1988).
11. B. D. Barnes, S. Diamond, W. L. Dolch, Micromorphology of the interfacial zone around aggregates in Portland cement mortar, *J. Am. Cer. Soc.*, 62, 21–24 (1979).
12. B. D. Barnes, S. Diamond, W. L. Dolch, The contact zone between portland cement paste and glass "aggregate" surfaces, *Cem. Concr. Res.*, **8**, 233–243 (1978).
13. S. Diamond, Cement paste microstructure—an overview at several levels. In: *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Proceedings of a Conference at Sheffield, s. 2–31 University of Sheffield, Sheffield, England 1976.

vicinity of the aggregate grains is higher and, at the same time, the density of cement grain packing is lower. As a consequence, the interfacial transition zone, enriched with calcium hydroxide, increased its porosity compared to the mass of cement matrix.

Addition of basalt dust to concrete results in very beneficial changes in its microstructure. Tiny dust particles are deposited in pores, in interfacial transition zone, among other things, reducing its porosity and largely increasing the compactness of C-S-H phase. At the same time, C-S-H phase bond to the aggregate grain is improved, thus increasing the concrete strength. Basalt dust particles have uneven and rough surface, which, as it is known, also strengthens the interfacial transition zone.

Between some minerals on the surface of basalt dust particles and the solution in cement paste pores with a high concentration of calcium ions, reactions occur that change the interfacial transition zone. Sodium and magnesium ions contained in the feldspars of basalt dust diffuse to the C-S-H phase layers, substituting calcium ions in its structure, which in turn is absorbed in the feldspar surface layers. The reactions of minerals in basalt dust with C-S-H phase result in the formation of very strong bonds of basalt dust particles with C-S-H phase in cement matrix, which has a very positive effect on the concrete strength.

In the case of concrete with basalt dust additive, the interfacial transition zone has a completely different, compact microstructure with good strength, as is evidenced by the absence of micro-cracks in this area. The consequence of interfacial transition zone microstructure of the aggregates and cement matrix is concrete strength improvement.

14. J. Piasta, W. G. Piasta, *Beton zwykły: dobór kruszyw i cementów, projektowanie betonu, trwałość betonu, odporność chemiczna i termiczna*, Arkady, Warszawa 1997.
15. M. Hoshino, Relation between bleeding, coarse aggregate, and specimen height of concrete, *ACI Mat. J.*, 86, 185–190 (1989).
16. S. Diamond, J. Huang, The interfacial transition zone: reality or myth? In: Katz, A., Bentur, A., Alexander, M., and Arliguie, G. (eds.) *The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composite*, s. 3–39 E&FN Spon, London 1998.
17. A. M. Neville, *Właściwości betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
18. W. Kurdowski, *Chemia Cementu i Betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wydawnictwa Naukowe PWN, Kraków, Warszawa 2010.
19. K. L. Scrivener, A. Bentur, P. L. Pratt, Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, *Advanc. Cem. Res.*, 1, 230–237 (1988).
20. W. Nocuń-Wczelik, *Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2005.
21. M. Dobiszewska, *Kompozyty cementowe z dodatkiem pyłu bazaltowego*, Wyd. Uczelniane UTP w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2019.
22. S.-Y. Hong, F. P. Glasser, Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase, *Cem. Concr. Res.*, 29, 1893–1903 (1999).
23. S. Grzeszczyk, K. Starzyk, Znaczenie rodzaju cementu w budowie strefy przejściowej w BWW, *Cement Wapno Beton*, 75, 89–98 (2008).
24. A. Garbacik, S. Grzeszczyk, W. Kurdowski, Wpływ rodzaju cementu na reakcje kruszyw z fazą ciekłą zaczynu, 54 *Konf. Nauk. KILiW PAN*, s. 283-292, Krynica Zdrój 2008.