

J. Stark; B. Möser; F. Bellmann

F. A. Finger-Institute for Building Material Science, Bauhaus University Weimar, Germany

Badanie hydratacji cementu portlandzkiego kilkoma metodami*

Multi-method investigation of the ordinary Portland cement hydration*

1. Wstęp

Dodatki mineralne jak również domieszki organiczne są w coraz większym stopniu dodawane do betonu. Prowadzi to z jednej strony do szerszego zakresu zastosowań betonu, a z drugiej strony do zwiększonego jego zróżnicowania. Zmiany w projektowaniu komplikują w wielu przypadkach jasne przewidywanie właściwości mieszanki betonowej, rozwój wytrzymałości i trwałość. Ustalane na podstawie doświadczeń dane empiryczne dostarczają coraz mniej informacji ponieważ tylko niektóre z wielu możliwych czynników mogą zostać objęte w większości tych doświadczeń. W związku z taką sytuacją niezbędne staje się pogłębienie zrozumienia podstaw hydratacji cementu. Szczególnie niezbędna jest identyfikacja tworzących się nowych faz. Tego rodzaju wyniki badawcze zostały opublikowane dziesiątki lat temu przez Lochera et al (1-4). Konieczna jest także ilościowa ocena zachodzących reakcji. W ostatnim czasie przeprowadzono tylko ograniczoną liczbę takich badań, pomimo że nastąpił rozwój metod badawczych (5-7). Te dostępne dane zostaną uzupełnione o wyniki doświadczenia przedstawione w tej pracy. Opierają się one na długoletnich badaniach hydratacji cementu portlandzkiego przeprowadzonych na Wydziale Budownictwa Uniwersytetu F. A. Fingera w Weimarze (8-9). Łącząc skaningowy mikroskop elektronowy o wysokiej

1. Introduction

Mineral as well as organic admixtures are being applied to a growing extent in the production of concrete. This leads on the one hand to a greater variety of areas of application and on the other hand to an increasing diversity of products. Consequently, the complexity of the system binder-admixture grows strongly. Changes of mix design complicate in many cases a clear forecast of fresh concrete properties, strength development and durability. Empirical experiments have less and less informative value, since only few of very many possible parameters can be altered in most of these tests. Being in this situation it becomes necessary to deepen the understanding of the basics of cement hydration. Most importantly, the newly formed phases need to be identified. Such research results were published several decades ago by Locher et al. (1-4). Furthermore, it is necessary to quantify the reactions taking place. Such investigations are only available to a limited extent at the time being although the analytical capabilities have improved (5-7). The corresponding data resources shall be supplemented by experimental results reported in this paper. They are based on long-lasting research efforts on Portland cement hydration carried out at the F. A. Finger-Institute for Building Material Science in Weimar, Germany (8-9). By combining high-resolution

* Ten artykuł jest uaktualnioną wersją pracy "Charakterystyka ilościowa hydratacji cementu" J. Starka, B. Mösera i F. Bellmanna, opublikowanej w materiałach 5 Międzynarodowej Szkoły Transportu Betonu, 11-13 czerwiec 2007, Essen, Niemcy.

* This article is an updated version of the paper "Quantitative characterization of cement hydration" by J. Stark, B. Möser and F. Bellmann published at 5th International Workshop on Transport in Concrete, 11-13 June 2007, Essen Germany.

rozdzielności z techniką mikroskopu z komorą o normalnej temperaturze i ciśnieniu opisano przejściowe powstawanie syngenitu w początkowym etapie hydratacji bogatych w alkalia cementów jak również zmiany morfologii produktów hydratacji. Model oparty na tych nowych danych powinien być rozszerzony o wyniki ilościowej analizy fazowej.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano dwa cementy: jeden o dużej, a drugi o małej zawartości alkaliów. W tabelicy 1 podano ich skład chemiczny i fazowy oraz powierzchnię właściwą. Składy chemiczne zamieszczone w tabelicy 1 zostały uzyskane za pomocą spektroskopu emisyjnego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie w aparacie "Optima 3000" (Perkin-Elmer). Wyjątek uczyniono dla tlenku wapniowego, który oznaczano kompleksometrycznie jak również dla SiO_2 , który oznaczano grawimetrycznie. Rozpuszczalne w wodzie alkalia oznaczano wspomnianym wcześniej spektrometrem po gotowaniu próbki przez 15 minut w wodzie poddanej dejonizacji. Zawartość wolnego wapna oznaczano metodą Frankego (10).

Analizę składu ziarnowego oznaczono za pomocą laserowego urządzenia Coulter LS 230, a powierzchnię właściwą w aparacie Blaine-Star ZEB 1330

Zaczyny o stosunku w/c wynoszącym 0,4 sporządzono z cementów i wody po dejonizacji. Przechowywano je w walcowych pojemnikach plastikowych ($d = 30\text{ mm}$, $h = 50\text{ mm}$) w temperaturze pokojowej, aż do momentu badania. Hydratację próbek zatrzymywano poprzez termiczne usunięcie wolnej wody w temperaturze 40°C . Równoległe z analizą rentgenowską próbki poddano analizie termicznej. Pomiar DTA/TG przeprowadzono w aparacie NETZSCH STA 409 podgrzewając próbkę do 1060°C z szybkością 10 K/min . Jako próbkę wzorcową zastosowano korund. Rentgenowską analizę fazową wykonywano na próbkach zmielonych do wymiarów ziaren mniejszych od $32\text{ }\mu\text{m}$. Proszki przed analizą mieszano z 20% masowymi tlenku cynku jako wzorca, w celu stworzenia możliwości oznaczenia zawartości substancji bezpostaciowej. Rentgenogramy zdejmowano w aparacie Simensa D 5000 w następujących warunkach: napięcie 40 kV, prąd 40 mA anoda miedziana, promień komory 200,5 mm, szczelina zabezpieczająca automatycznie przed rozpraszaniem i rozchodzeniem się promieniowania (200 mm brak napromieniowania), szczelina odbierająca 0,2 mm, wtórny monochromator grafitowy, detektor scyntylicyjny, zakres kątowy $6-70^\circ 2\theta$, długość kroku $0,03^\circ 2\theta$, czas zliczania 5 sekund na krok. Ilościową analizę widma przeprowadzono przy wykorzystaniu programu Rietvelda „BGMN/Autoquan”. Przy obliczaniu składu fazowego brano także pod uwagę zawartość wody związanej oznaczoną przez DTA/TG.

W wybranych okresach oddzielano roztwór zawarty w porach albo za pomocą odsysania próżniowego lub wyciskając go za pomocą specjalnego urządzenia (około 270 N/mm^2). Roztwór filtrowano i oznaczano zawartość jonów za pomocą spektroskopii plazmowej, pH mierzono przy wykorzystaniu elektrody szklanej, podczas gdy

Scanning Electron Microscopy (SEM) with the ESEM-technique, a temporary formation of syngenite in the early hardening stage of alkali-rich cements, as well as the morphology development of the hydration products can be described. The model derived from these findings shall be supplemented by the results of the quantitative phase analysis.

2. Materials and methods

In the investigations reported here, one cement high in alkali and a second cement low in alkali were used. Table 1 provides an overview of their chemical and mineralogical composition and their specific surface.

The values given in Table 1 as to the chemical composition were determined by means of Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) in a spectrometer „Optima 3000“ (Perkin-Elmer). Exceptions were made for calcium oxide which was determined complexometrically as well as for silicon dioxide which was determined gravimetrically. The water-soluble alkalis were analyzed by means of ICP-OES after boiling the sample for 15 minutes in de-ionized water. The content of the free lime was measured in accordance with the Franke-method (10).

The determination of the grain size distribution was carried out by means of laser diffraction in a Coulter LS 230. The specific surface was measured using a Blaine-Star ZEB 1330.

Pastes having a water/cement ratio of 0.4 were produced from the cements using de-ionized water. They were stored in cylindrical plastic containers ($d = 30\text{ mm}$, $h = 50\text{ mm}$) at room temperature until they were tested. The hydration of the samples was stopped by thermal removal of unbound water at 40°C . Parallel to X-ray diffraction (XRD) analysis, the samples underwent a thermal analysis. The DTA/TG-measurements were carried out in a NETZSCH STA 409 by heating the sample up to 1060°C using a heating rate of 10 K/min . Corundum served as reference material. For the quantitative X-ray phase analysis the samples were gently ground until they reached a fineness of $<32\text{ }\mu\text{m}$. The powders were mixed with 20 M.-% zinc oxide as standard before the measurements in order to be able to determine the amorphous content. The XRD measurements were carried out in a Siemens D 5000 under the following conditions: tube voltage 40 kV, tube current 40 mA, LFF-Cu-tube, device circle radius 200.5 mm, automatic divergence- and anti-scatter slit (20 mm irradiated), soller-slits, receiving slit width 0.2 mm, secondary monochromator (graphite), scintillation detector, measuring range $6-70^\circ 2\theta$, step width $0.03^\circ 2\theta$, count time 5 seconds per step. The quantitative analysis of the spectra was carried out by means of the Rietveld program „BGMN/Autoquan“. When computing the phase content, the amount of chemically bonded water (determined by means of DTA/TG) was taken into account.

At selected points of time the pore solution of the pastes was extracted either by vacuum suction or by means of pressing it out with a special device (approx. 270 N/mm^2). The solutions were filtered

stężenie jonów hydroksylowych oznaczano miareczkując rozcieńczonym kwasem solnym. Na podstawie oznaczonych stężeń obliczano aktywność jonów w oparciu o model Pitzera i określano przesylenie lub jego brak dla następujących faz: ettringitu, syngenitu, gipsu, monosiarczanu i portlandytu. Stosowne równania, parametry interakcji i iloczyn rozpuszczalności można znaleźć we wcześniejszej publikacji (8).

Ciepło hydratacji mierzono za pomocą izotermicznego kalorymetru przewodzącego (DCA) wyposażonego w przystawkę, wykonanego w Instytucie Cementu w Dessau. Hydratację cementów przeprowadzono w temperaturze pokojowej w wodzie po dejonizacji ($w/c = 0,5$).

Tablica 1 / Table 1

CHEMICZNY I FAZOWY SKŁAD CEMENTÓW I ICH MIAŁKOŚĆ

CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION AND FINENESS OF THE DEPLOYED CEMENTS

	CEM I 42,5 R (ubogi w alkalia/poor in alkali)	CEM I 42,5 R (bogaty w alkalia/rich in alkali)
CaO, % mas.	62.90	62.10
SiO ₂ , % mas.	19.50	19.80
Al ₂ O ₃ , % mas.	6.10	6.40
Fe ₂ O ₃ , % mas.	3.00	3.10
Na ₂ O (rozpuszczalny/readily soluble) % mas.	0.17(0.06)	0.26(0.12)
K ₂ O (rozpuszczalny/readily soluble) % mas.	0.54(0.31)	1.50(1.06)
SO ₃ , % mas.	3.10	3.60
MgO, % mas.	1.10	1.40
MnO, % mas.	0.08	0.06
TiO ₂ , % mas.	0.27	0.22
Wolne wapno/Free lime, % mas.	0.62	0.40
Straty prażenia w 100°C/Drying loss until 100°C, % mas.	0.20	0.00
Straty prażenia/Loss of ignition (1000°C), % mas.	3.20	2.60
Alit/Alite, % mas.	65.2	61.6
Belit/Belite, % mas.	5.0	3.6
Glinian/Aluminate, % mas.	9.7	5.9
Żelazian/Ferrite, % mas.	12.8	19.8
Gips/Gypsum, % mas.	2.1	0.0
Anhydryt/Anhydrite, % mas.	2.1	2.4
Bassanit/Bassanite, % mas	0.8	1.4
Kalcyt/Calcite, % mas.	0.9	2.0
Powierzchnia właściwa wg. Blaine'a/Specific surface acc. to Blaine, cm ² /g	3050	3980
Średni wymiar ziarna/Average grain size, μm	23.1	17.7

Analizę mikro- i nano-strukturalną przeprowadzono za pomocą środowiskowego mikroskopu skaningowego, wyposażonego w emitor wiązki (ESEM-FEG XL 30). Mikroskop posiadał także analizator rentgenowski (EDX), produkcji EDAX. Obrazy uzyskiwano w atmosferze pary wodnej (10-13 mbar, próbki chłodzone na specjalnym stanowisku Peltiera do około 12°C), napięcie przyspieszające 25 lub 30 kV). Szczegóły związane z techniką uzyskiwania obrazów były przedyskutowane przez Mösera i Starka (11). Badano

and the ion concentrations were determined by means of ICP-OES. The pH-value was measured with a glass electrode, whereas the hydroxide ion concentration was determined by titration with diluted hydrochloric acid. From the measured concentrations, ion activities were calculated on the basis of the Pitzer-model, and by determining the supersaturation respectively undersaturation for the mineral phases ettringite (C₃A·3CaSO₄·32H₂O), syngenite (K₂SO₄·CaSO₄·H₂O), gypsum (CaSO₄·2H₂O), monosulphate (C₃A·CaSO₄·12H₂O) and portlandite (Ca(OH)₂). The used equations, interaction parameters and solubility products have already been reported previously (8).

The heat released during the hydration was measured by means of isothermic heat conduction calorimetry (DCA) with a device (DCA Type 05) build by the Institute for Cement (Dessau). The cements were hydrated at room temperature with deionized water ($w/c=0.5$).

The analysis of the micro- and nano-structure was carried out by means of an Environmental Scanning Electron Microscope with Field Emission Gun (ESEM-FEG XL 30). An energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), manufactured by EDAX, was connected to the microscope. The images were acquired in a water vapor atmosphere (10-13 mbar, sample cooling by means of a Peltier-cooling stage to approx. 12°C). Acceleration voltages of 25 or 30 kV were used to take the images. The EDX-microanalyses were carried out at lower water vapor pressures (approx. 1 mbar) and lower acceleration voltages (5-10 kV).

Details on the deployed imaging techniques have been discussed by Möser & Stark (11). Freshly cleaved surfaces of the cement stones and pastes were investigated. Before inserting a sample into the sample chamber some pore solution had been removed by suction using filter paper. After a partial drying of the surface within the microscope, a fresh surface was produced by means of a micromanipulator inside the ESEM.

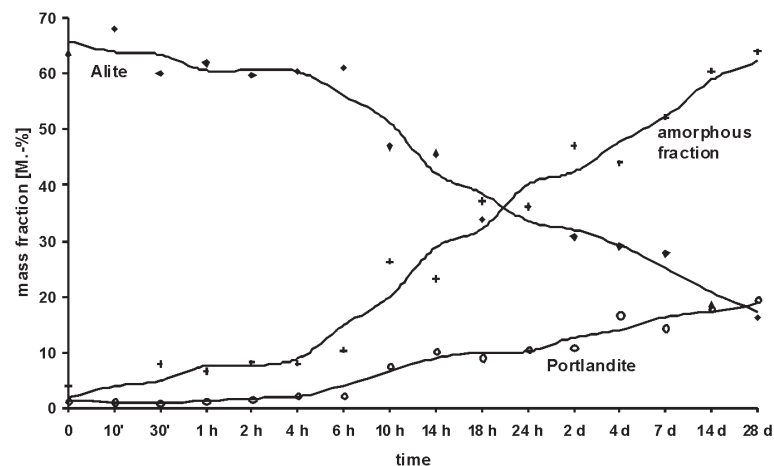
powierzchnie świeżych przełamów zaczynów i stwardniałych zaczynów. Przed wprowadzeniem próbki do komory usuwano pewną ilość roztworu w porach za pomocą bibuły filtracyjnej. Po częściowym wysuszeniu powierzchni w mikroskopie, świeża powierzchnia została odsłonięta za pomocą mikromanipulatora wewnątrz ESEM.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Reakcja hydratacji

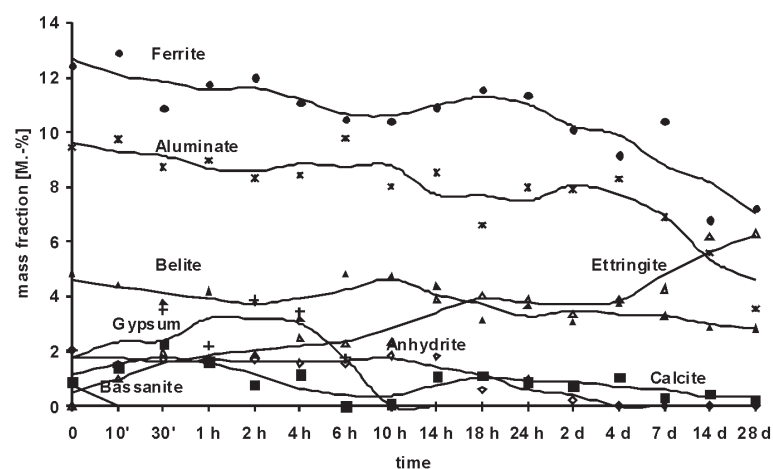
Wyniki ilościowej analizy rentgenowskiej pokazano na rysunkach 1-4. Zmiany stężenia jonów w roztworach w porach w miarę upływu czasu pokazano na rysunku 5 i 7. Obliczone na podstawie stężenia jonów przesylenie dla ważnych faz podano na rysunkach 6 i 8.

Bezpośrednio po zmieszaniu z wodą zachodzi w obu cementach dysocjacja rozpuszczalnych w wodzie siarczanów sodu i potasu.



Rys. 1. Alit, faza bezpostaciowa (głównie AF_m i C-S-H) oraz portlandyt w cementie portlandzkim o małej zawartości alkaliów (Rentgen-Rietveld)

Fig. 1. Alite, amorphous (essentially AF_m and C-S-H) and portlandite fractions in low-alkali OPC (XRD-Rietveld)



Rys. 2. Zawartość składników o mniejszym udziale w cementie o małej zawartości alkaliów (Rentgen-Rietveld)

Fig. 2. Weight fractions of minor components in low-alkali OPC (XRD-Rietveld)

3. Results and Discussion

3.1. Hydration Reactions

The results of the quantitative X-ray phase analysis are illustrated in Figs. 1-4. The development of the ion concentrations in the pore solutions over time is given in Figs. 5 and 7. The calculated supersaturations respectively undersaturations for important minerals calculated from the ionic concentrations are given in Figs. 6 and 8.

Directly after mixing with water, a dissociation of the water soluble alkali sulphates occurs in both cements. High concentrations of sodium-, potassium- and sulphate ions in the pore solution are the consequence. In case of the cement rich in alkalis the ion concentrations are so high ($\text{Na}^+ = 63 \text{ mmol/l}$, $\text{K}^+ = 257 \text{ mmol/l}$, $\text{SO}_4^{2-} = 173 \text{ mmol/l}$), that a supersaturation for syngenite is generated.

According to the quantitative phase analysis, there exists a syngenite content of about 1.3 M.-% after 10 minutes. Part of that syngenite had already formed before the mixing water was added. Fig. 9 shows an ESEM-image of syngenite after 4 h of hydration. Contrary to the alkali-rich cement, there is no syngenite to be found in the alkali-poor cement (by means of ESEM-FEG and XRD). The reason for this is the low concentration of alkali and sulphate ions in the pore solution ($\text{Na}^+ = 25 \text{ mmol/l}$, $\text{K}^+ = 143 \text{ mmol/l}$, $\text{SO}_4^{2-} = 46 \text{ mmol/l}$). Subsequently, an undersaturation is calculated for the pore solution of the cement low in alkalis with respect to syngenite (Fig. 6). The amounts of bassanite (hemihydrate of calcium sulphate) contained in the cements cannot be detected anymore by XRD after 10 minutes. In both cements there occurs a slight supersaturation for gypsum (dihydrate). In case of the alkali-poor cement the amount of gypsum increases from originally 2.0 M.-% to about 3.5 M.-% (compare Fig. 11).

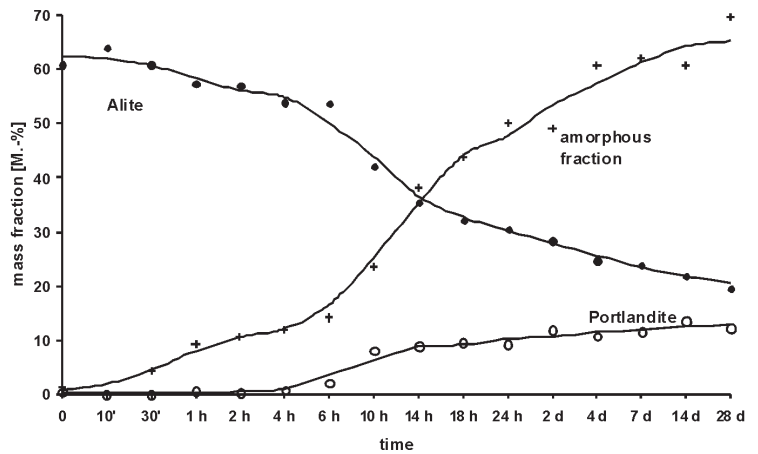
In case of the alkali-rich cement, however, a formation of gypsum cannot be detected. Obviously, a formation of syngenite preferably occurs when alkali concentrations are high, whereas a formation of gypsum takes place when alkali concentrations are low. In addition to a formation of syngenite and gypsum there occurs a crystallization of ettringite in both cements. The calculated supersaturations for this mineral are very high ($\text{SI} = 10-12$). Similar values had been found in other investigations, too (12-14). Fig. 9 and 10 show that short prismatic ettringite was formed having a length of approx. 200 nm and a diameter between 50 and 100 nm (8, 9). The high saturation indices that can be observed at the beginning of the hydration obviously correspond with the supersaturation required for a nucleation from the pore solution. According to the quantitative phase analysis an amount of about 1.0–1.5 M.-% of ettringite was formed in both cements. It must be noted, however, that the quantitative determination of the ettringite content is defective (underdetermination) because of the rapid water

Duże stężenie sodu, potasu i jonów siarczanowych w roztworze w porach jest tego konsekwencją. W przypadku cementu bogatego w alkalia, stężenie jonów jest tak wysokie ($\text{Na}^+ = 63 \text{ mmol/l}$, $\text{K}^+ = 257 \text{ mmol/l}$, $\text{SO}_4^{2-} = 173 \text{ mmol/l}$), że powstaje przesylenie w stosunku do syngenitu.

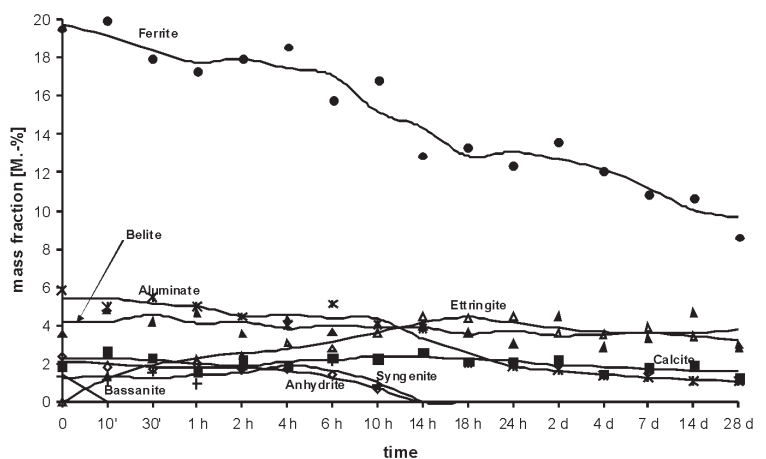
Na podstawie ilościowej analizy fazowej stwierdzono obecność syngenitu w ilości około 1,3% masowych po 10 minutach, część tego syngenitu powstała już przed zmieszaniem z dodaną wodą. Na rysunku 9 pokazano obraz, ze środowiskowego mikroskopu skaningowego, syngenitu po 4 godzinach hydratacji. W przeciwieństwie do cementu bogatego w alkalia nie stwierdza się syngenitu w cemencie o małej zawartości alkaliów w (tak za pomocą ESEM-FEG, jak i rentgenograficznie). Powodem tego jest małe stężenie jonów sodu, potasu i siarczanowych w roztworze w porach ($\text{Na}^+ = 25 \text{ mmol/l}$, $\text{K}^+ = 143 \text{ mmol/l}$, $\text{SO}_4^{2-} = 46 \text{ mmol/l}$). Następnie wyliczono stężenia niższe od przesylenia w roztworze w porach w przypadku cementu ubogiego w alkalia, dla syngenitu (rysunek 6). Bassanit (półwodzian siarczanu wapnia) nie został wykryty rentgenograficznie już po 10 minutach. W przypadku obu cementów występuje małe przesylenie w stosunku do gipsu. W przypadku cementu o małej zawartości alkaliów zawartość gipsu wzrasta z pierwotnych 2% mas. do około 3,5% mas. (porównaj rysunek 11).

W przypadku cementu bogatego w alkalia nie można było stwierdzić powstawania gipsu. Niewątpliwie powstawanie syngenitu będzie głównie zachodziło gdy stężenia sodu i potasu są duże, natomiast powstawanie gipsu będzie miało miejsce gdy ich stężenia będą małe. Równocześnie w obu cementach, obok powstawania syngenitu i gipsu, zachodzi krystalizacja ettringitu. Obliczone przesylenie dla tej fazy jest bardzo duże (wskaźnik przesylenia = 10-12). Podobnie wartości znalezione także w innych badaniach (12-14). Na rysunkach 9 i 10 pokazano krótkie, pryzmatyczne kryształy ettringitu o długości około 200 nm i średnicy od 50 do 100 nm (8, 9). Duże wskaźniki przesylenia, które występują na początku hydratacji, odpowiadają niewątpliwie przesyleniu niezbędnemu do zarodkowania w roztworze w porach. Zgodnie z ilościową analizą fazową powstało około 1,0 – 1,5% mas. ettringitu w obu cementach. Trzeba jednak podkreślić, że ilościowe oznaczenie zawartości ettringitu jest obciążone błędem, gdyż szybki ubytek wody przez tę fazę (na przykład w trakcie mielenia próbki) pociąga za sobą utratę krystaliczności.

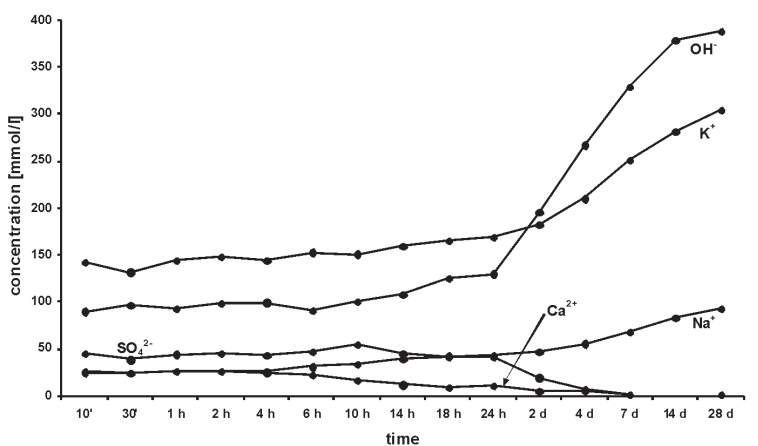
Podczas pierwszych minut hydratacji stwierdzono tylko mały spadek zawartości C_3A (w granicach błędów metody). Nie stwierdzono zmniejszenia alitu i belitu w ciągu pierwszych godzin hydratacji, ani za pomocą ilościowej analizy fazowej, ani za pomocą ESEM. Znajduje to potwierdzenie w fakcie braku wzrostu zawartości portlandytu w obu cementach podczas okresu indukcyjnego. Przed zetknięciem się z wodą oba cementy zawierały portlandyt, który utworzył się w wyniku hydratacji wolnego wapnia z wilgocią zawartą w powietrzu



Rys. 3. Alit, faza bezpostaciowa (głównie AF_m i C-S-H) oraz portlandyt w cemencie bogatym w alkalia (Rentgen-Rietveld)
Fig. 3. Alite, amorphous (essentially AF_m and C-S-H) and portlandite fractions in high-alkali OPC (XRD-Rietveld)



Rys. 4. Zawartość składników o mniejszej zawartości w cemencie bogatym w alkalia (Rentgen-Rietveld)
Fig. 4. Weight fractions of minor components in high-alkali OPC (XRD-Rietveld)



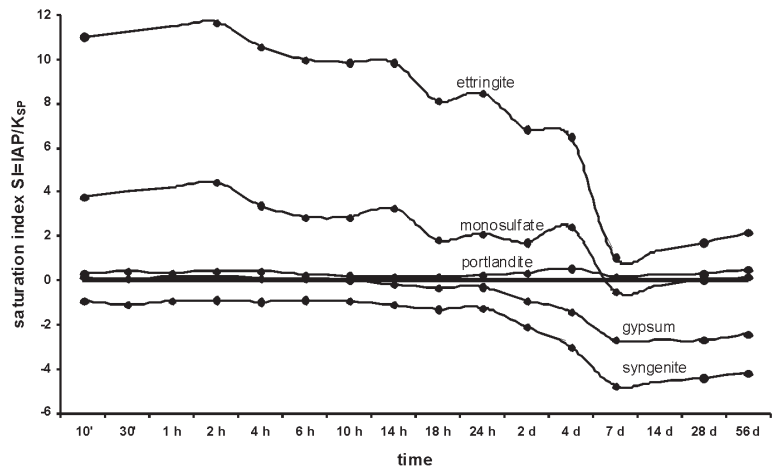
Rys. 5. Zmiany stężenia jonów w roztworze, w porach, w cemencie o małej zawartości alkaliów, w zależności od czasu
Fig. 5. Development of the ion concentrations in the pore solution of the cement

(rysunek 12). Po zajściu początkowych reakcji nie zaszły żadne zmiany w mikrostrukturze w okresie indukcyjnym. Badanie termiczne pokazały, że okres głównej hydratacji rozpoczyna się w przypadku obu cementów po około dwóch godzinach (wyniki nie pokazane). Wiadomo, że główny okres hydratacji wiąże się z reakcją alitu. Odnosnie do mikrostruktury, początek hydratacji alitu wyróżnia się powstawaniem obszarów wstępnego rozpuszczania, któremu towarzyszy powstanie pierwszych zarodków C-S-H (rysunki 13 i 14).

Po utworzeniu pierwszych porcji C-S-H ma miejsce przyspieszenie reakcji. W następnych godzinach zachodzi znaczny wzrost długości włóknistych osobników C-S-H. Wzrastają one osiągając 0,5–0,8 μm po jednym dniu (rysunek 15). Równoległe z fazą C-S-H powstaje portlandyt jako produkt hydrolizy alitu. Portlandyt tworzy często agregaty złożone z cienkich płytek. Wymiar tych agregatów często wynosi około 20 μm.

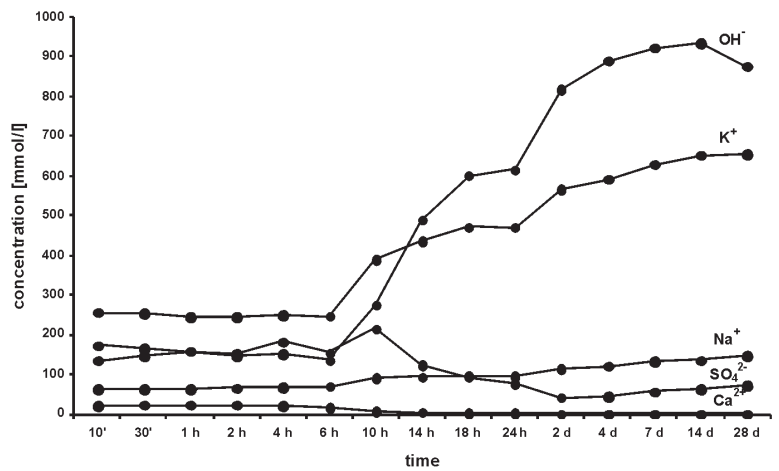
Wyniki ilościowe dotyczące zmniejszenia zawartości alitu i wzrostu ilości portlandytu oraz C-S-H pokazano na rysunkach 1 i 3. Zawartość alitu zmniejsza się w cemencie o małej zawartości alkaliów w ciągu pierwszych dwóch dni z 65 do 31% masowych i dochodzi do 17% masowych po 28 dniach. W cemencie o dużej zawartości alkaliów podobną przemianę znaleziono w pierwszych dwóch dniach (z 62% do 28% mas.). Jednak po dwóch dniach hydratacja alitu w cemencie bogatym w alkalia staje się wolniejsza (z 28% do 20% mas.) niż w cemencie o małej zawartości alkaliów. Odnosnie do zawartości portlandytu to małe przesycenie występuje w obu cementach w czasie całego przebiegu hydratacji. Jednak, w okresie pierwszych dwóch godzin hydratacji nie stwierdzono wzrostu ilości portlandytu, ani za pomocą ilościowej analizy rentgenowskiej ani za pomocą ESEM-FEG. Stężenie jonów wapniowych w roztworze w porach zmniejsza się w sposób ciągły z rosnącą wartością pH zachodzącą w trakcie hydratacji.

W wyniku reakcji alitu nowe powierzchnie glinianu (C_3A) stają się dostępne dla reakcji z wodą i jonami siarczanowymi. Konsekwentnie, w głównym okresie hydratacji dochodzi do wzrostu zawartości ettringitu i zmniejszenia glinianu. W związku z powstawaniem ettringitu regulator wiązania i syngenit ulegają całkowitemu wyczerpaniu. Ten stan zostaje osiągnięty po 14 h w cemencie o małej zawartości alkaliów i po 10 h w cemencie bogatym w alkalia. Po tym okresie roztwór w porach staje się nienasycony w stosunku do gipsu i syngenitu (rysunki 6 i 8). Po tym okresie następuje również zmniejszenie stężenia jonów siarczanowych w roztworze w porach. Jony siarczanowe zostają zastąpione przez jony hydroksylowe w celu utrzymania obojętności elektrochemicznej roztworu w porach. W związku ze zwiększeniem stężenia jonów hydroksylowych dochodzi do znacznego zwiększenia pH. Po dwóch dniach pH osiąga wartość 13,6 w cemencie o małej zawartości



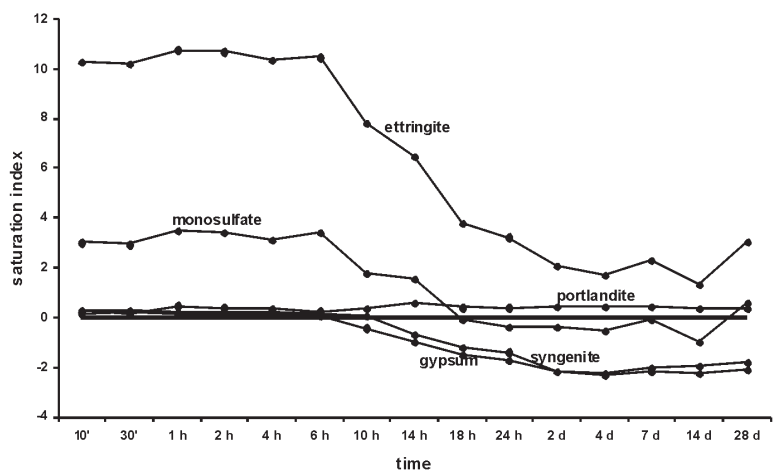
Rys. 6. Wskaźnik nasycenia ważnych faz w roztworze w porach, w przypadku cementu o małej zawartości alkaliów

Fig. 6. Saturation indices of relevant phases in the pore solution of the cement poor in alkalis



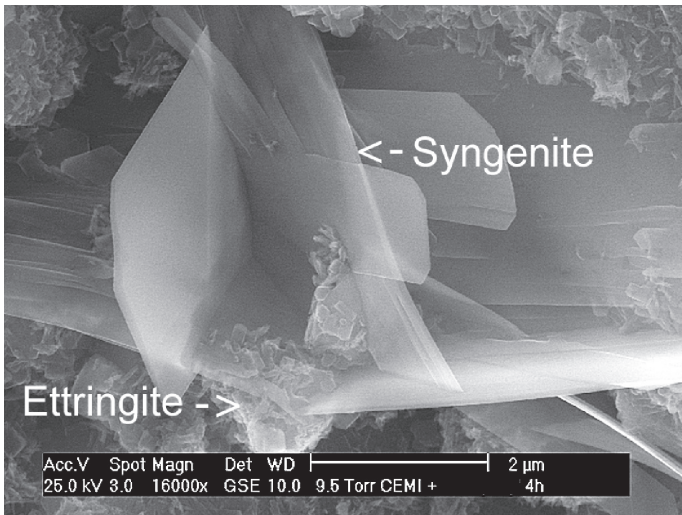
Rys. 7. Zmiany stężenia jonów w roztworze w porach, w cemencie bogatym w alkalia w zależności od czasu

Fig. 7. Development of the ion concentrations in the pore solution of the cement rich in alkalis over time



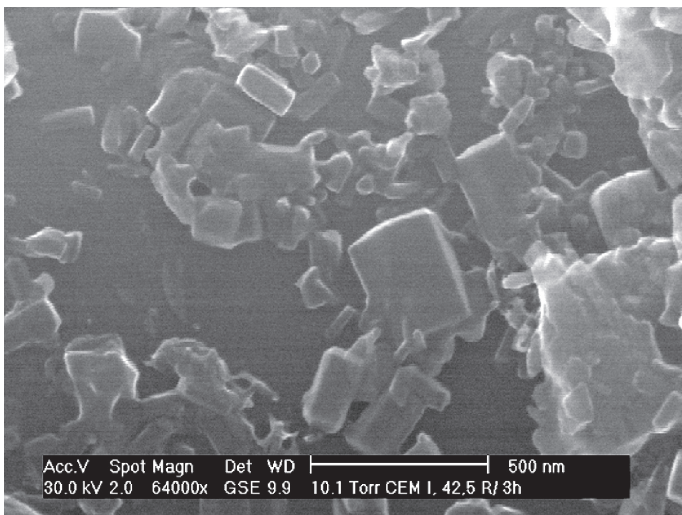
Rys. 8. Wskaźnik nasycenia ważnych faz w roztworze w porach, w przypadku cementu o dużej zawartości alkaliów

Fig. 8. Saturation indices of relevant phases in the pore solution of the cement rich in alkalis



Rys. 9. Długie pryzmatyczne kryształy syngenitu (kryształy listewkowate) i krótkie pryzmatyczne kryształy ettringitu po 4 godzinach hydratacji cementu o dużej zawartości alkaliów

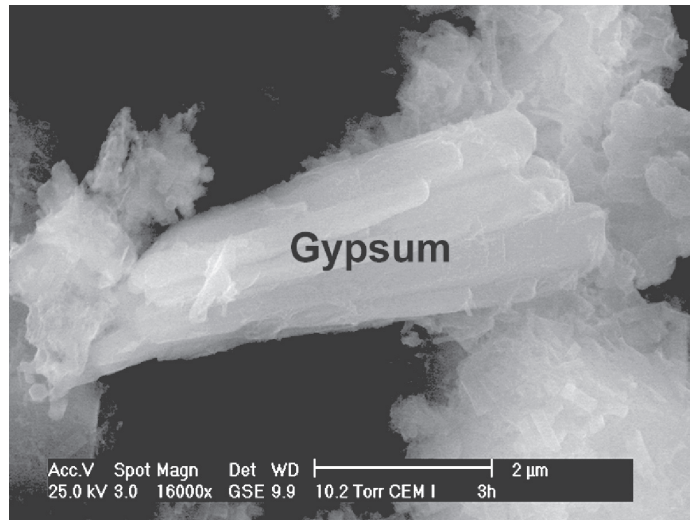
Fig. 9. Long prismatic syngenite (lath like crystals) and short prismatic ettringite after 4 h hydration in high-alkali OPC



Rys. 10. Małe kryształki ettringitu w cemencie ubogim w potas i sól po 3 godzinach hydratacji

Fig. 10. Small crystals of ettringite in the low-alkali OPC after 3 hours hydration

alkaliów i 14,0 w cemencie o ich dużej zawartości. Po całkowitym wyczerpaniu regulatora wiązania wykrywa się fazy AF_m za pomocą ESEM-FEG. Zgodnie z rentgenowską analizą dyspersyjną EDX kryształy te są prawdopodobnie roztworem stałym monosiarczanu, monowęglanu i uwodnionego glinianu wapniowego. Dokładne oznaczenie składu chemicznego tych faz jest niemożliwe ze względu na ich małe wymiary i ograniczoną rozdzielczość analizy EDX. W związku z małą zawartością i niską krystalicznością fazy te nie mogą być wykryte ani oznaczone ilościowo za pomocą analizy rentgenowskiej. Zmniejszenie zawartości ettringitu nie zostało stwierdzone w cemencie o małej zawartości alkaliów, a w cemencie o dużej zawartości tylko w ograniczonym stopniu. Nie tworzy się także monosiarczan z powodu braku jonów siarczanowych, natomiast zamiast niego wykryto za pomocą ESEM-FEG nie zawierające siarczanów fazy AF_m a mianowicie monowęglan, semiwęglan i uwodniony glinian wapniowy.



Rys. 11. Kryształy gipsu po 3 godzinach hydratacji cementu o małej zawartości alkaliów

Fig. 11. Gypsum crystals after 3 h hydration in low-alkali OPC

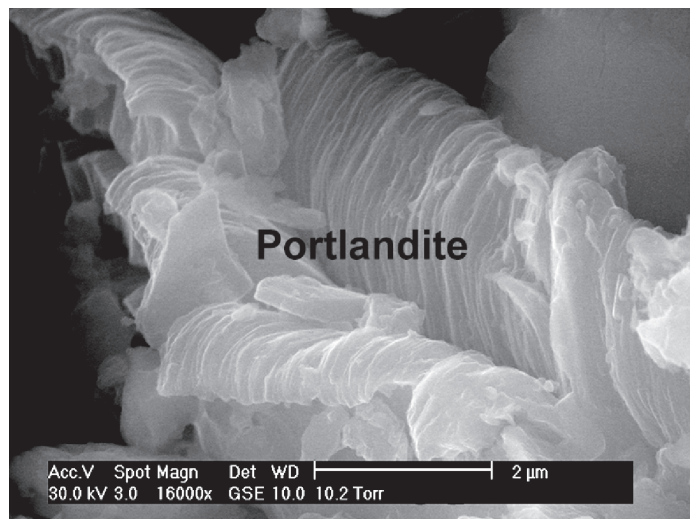
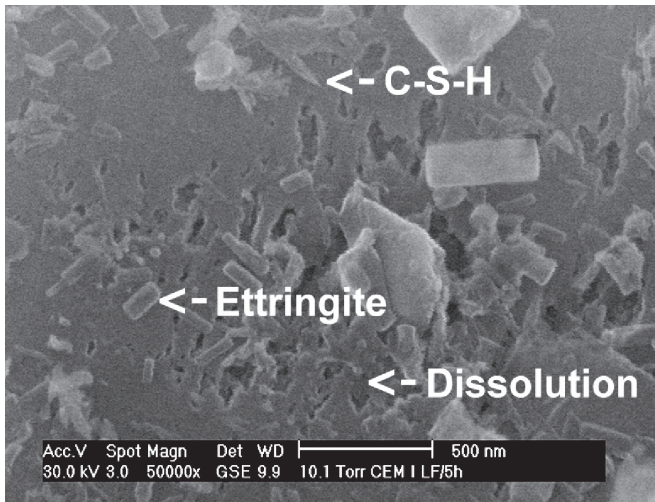


Fig. 12. Portlandyt utworzony z wolnego wapna w cemencie nie poddanym hydratacji

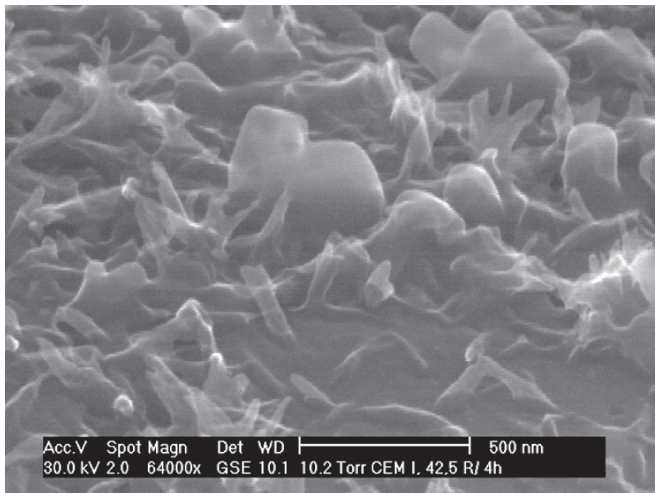
Fig. 12. Portlandite, which was formed from free lime in unhydrated OPC release of the mineral (e.g. when ground) and the subsequent loss of crystallinity.

During the first minutes of hydration only a minor decrease in the amount of C_3A was detected (within the methodical error). A degradation of alite and belite during the first hours of hydration was not found neither by means of quantitative phase analysis nor by means of ESEM-investigations. This is confirmed by the fact that the portlandite content in both cements is not increasing during the dormant period. Before the contact with water, both cements contained portlandite which had been formed through hydration of the free lime with air moisture (Fig. 12). After the initial reactions, hardly any changes in the microstructure occur during the induction period. DCA-investigations show that the main hydration period of both cements begins after about two hours (results not shown). It is known that the main hydration period is determined especially by the reaction of the alite. Microstructurally, the beginning of the alite hydration is characterized by the formation of areas of initial



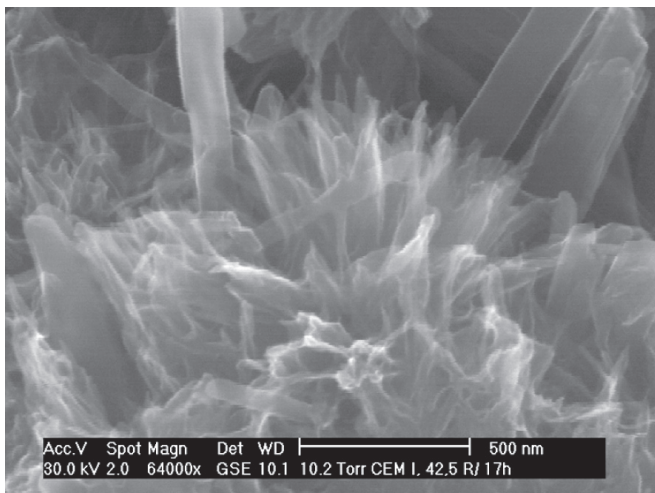
Rys. 13. Mikrostruktura powstała w wyniku rozpuszczania i początku powstawania C-S-H na powierzchni klinkieru (5 h hydratacji, cement o dużej zawartości alkaliów)

Fig. 13. Dissolution structures and first C-S-H phases on clinker surface (5 h hydration, high-alkali OPC)



Rys. 14. Początki powstawania C-S-H na powierzchni klinkieru (4 h hydratacji, cement o małej zawartości alkaliów)

Fig. 14. Formation of first C-S-H phases on clinker surface (4 h hydration, low-alkali OPC)



Rys. 15. C-S-H po wysuszeniu zaczynu z cementu o małej zawartości alkaliów i długi, pryzmatyczny ettringit po 17 godzinach

Fig. 15. C-S-H, dried pore solution and long-prismatic ettringite in low alkali cement after 17 hours

dissolution which is accompanied by the precipitation of first C-S-H nuclei (Fig. 13 and 14).

After the formation of the first C-S-H phases, an acceleration of the reaction takes place. In the following hours a sustainable growth in length of needle-like C-S-H phases can be observed. These are growing from the base and reach a length of about 0.5 – 0.8 μm after one day (Fig. 15). Parallel to C-S-H phases, portlandite is formed as a product of alite hydrolysis. Portlandite often occurs as agglomerate of thin plates. The size of these aggregates is approx. 20 μm .

Quantitative results concerning the decrease of the amount of alite and the increase of the amounts of portlandite and C-S-H phases are given in Figs. 1 and 3. The alite content decreases in the cement low in alkalis during the first two days from 65 to 31 M.-% and reaches a value of 17 M.-% after 28 days. In the alkali-rich cement a similar alite turnover was determined during the first two days (from 62 to 28 M.-%). After the second day, however, the alite hydration in the alkali-rich cement is slower (from 28 to 20 M.-%) than in the alkali-poor cement. As far as portlandite is concerned a slight supersaturation in both cements can be observed over the whole course of hydration. However, during the first two hours of hydration an increase of the amount of portlandite was not detected neither by quantitative X-ray phase analysis nor by means of ESEM-FEG. The calcium ion concentration in the pore solution continuously decreases with the pH-value rising in the course of hydration.

Due to the reaction of alite, new aluminate (C_3A) becomes accessible and available for a reaction with water and sulphate ions. Consequently, during the main hydration period it comes to an increase of the ettringite content and to a consumption of aluminate. Through the formation of ettringite the set-regulator and the syngenite are completely used up. This point is reached after 14 h in the alkali-poor cement and after 10 h in the alkali-rich one. After that the pore solution is undersaturated as far as gypsum and syngenite are concerned (Figs. 6 and 8). After this, a decrease in the sulphate ion concentration in the pore solution can be observed. The sulphate ions are replaced by hydroxide ions to keep the electrochemical neutrality of the pore solution. Through the increase of the hydroxide ion concentration it comes to a very strong increase of the pH-value. After two days the pH-value is at 13.6 in the alkali-poor, and at 14.0 in the alkali-rich cement. After a complete consumption of the set-regulator, AFm phases were detected by ESEM-FEG. According to EDX-analysis these crystals were probably a solid solution between monosulphate, monocarbonate and calcium aluminate hydrate. An exact determination of the chemical composition of these phases is impossible due to their small size and the limited resolution of the EDX-analysis. Due to the small amount respectively insufficient crystallinity these phases could not be detected or quantified by means of X-ray phase analysis. A decrease of the amount of ettringite could not be observed at all in the alkali-poor cement and in the alkali-rich cement only to a minor degree. Monosulphate is not formed due to a shortage in sulphate ions, but instead sulphate-free or sulphate-

5. Podsumowanie

W tym artykule uzupełniono, wcześniej opublikowany model hydratacji cementu portlandzkiego, ilościowymi pomiarami zawartości faz powstających podczas 28 dni reakcji z wodą. W tym celu wykorzystano rentgenowską ilościową analizę fazową opartą na metodzie Rietvelde. Ponadto oznaczono skład roztworu w hydratyzującym cemencie i oznaczono brak nasycenia oraz przesycenie w stosunku do ważnych faz. Występują znaczne różnice podczas początkowej hydratacji cementów portlandzkich o małej i dużej zawartości alkaliów: w drugich pojawia się syngenit, a w pierwszych wtórny gips.

Literatura / References

1. F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung, Zement-Kalk-Gips, Vol. 29, p. 435-442 (1976).
2. F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 2: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes, Zement-Kalk-Gips, Vol. 33, p. 271-277 (1980).
3. F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, H.-M. Sylla, Erstarren von Zement Teil 3: Einfluß der Klinkerherstellung, Zement-Kalk-Gips, Vol. 35, p. 669-676 (1982).
4. F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, W. Rechenberg, Erstarren von Zement Teil 4: Einfluß der Lösungszusammensetzung, Zement-Kalk-Gips, Vol. 36, p. 224-231 (1983).
5. K. L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. Cement and Concrete Research, Vol. 34, p. 1541-1547 (2004).
6. J. Neubauer, F. Götz-Neunhoeffler, D. Schmitt, In situ Untersuchungen phasenspezifischer und mikrostruktureller Eigenschaften von Portlandzementen während der Hydratation. Tagungsband der 6. Tagung Bauchemie, p. 40-497, 08.10.2004, Erlangen.
7. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry. – 2nd edition, Thomas-Telford, London 1997.
8. J. Stark, B. Möser, F. Bellmann, Ein neues Modell der Zementhydratation, Tagungsband der 15. Internationalen Baustofftagung-ibaasil, p. 1/15-1/31, 24.-26.09.2003, Weimar.
9. J. Stark, B. Möser, A. Eckart, Neue Ansätze zur Zementhydratation, Zement-Kalk-Gips International, Vol. 54, p. 52-60 and 114-119 (2001).
10. B. Franke, Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 247, p. 180-184 (1941).
11. B. Möser, J. Stark, ESEM-FEG: A new scanning electron microscope for the building materials research, Zement-Kalk-Gips, Vol. 52, p. 212-221 (1999).
12. B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol. 36, p. 209-226 (2006).
13. D. Rothstein, J. J. Thomas, B. J. Christensen, H. M. Jennings, Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time, Cement and Concrete Research, Volume 32, p. 1663-1671 (2002).
14. C. Rößler, J. Stark, Der Einfluß von Fließmitteln auf die Hydratation von Portlandzement, Tagungsband der 15. Internationalen Baustofftagung-ibaasil, p. 1/509-1/522, 24.-26.09.2003, Weimar.

poor AFm phases like monocarbonate, hemiacarbonate or calcium aluminate hydrate were detected by ESEM-FEG.

5. Summary

In this paper, the already published model on Portland cement hydration (9), which was mainly derived from ESEM-FEG investigations has herewith been supplemented by a quantification of phase formation and -degradation during the first 28 days. In order to do so, the quantitative X-ray phase analysis based on the Rietveld-method was deployed. Furthermore, the pore solutions of the hydrated cements were analyzed and super- or undersaturations for relevant minerals were calculated. Significant differences during the early hydration of an alkali-poor and an alkali-rich Portland cement exist: in the occurrence of syngenite when the alkali content is high and in the formation of secondary gypsum when the alkali content is low.