

Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension im Zementleim und Mörtel

Dispersibility of the silica fume slurry in cement paste and mortar

Übersicht

Silicastaub ist ein weitverbreiteter Betonzusatzstoff. Nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2 ist Silicastaub ein ultrafeiner Stoff, der dem Beton zugegeben wird, um bestimmte Eigenschaften zu beeinflussen. Die wichtigsten Einsatzgebiete für Silicastaub sind hochfeste bzw. Hochleistungsbetone. Daneben kann Silicastaub auch als vorbeugende Maßnahme für die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion der Gesteinskörnung zum Einsatz kommen. In Deutschland kommt Silicastaub meistens in trockener loser Form oder als Suspension zur Anwendung. Der Silicastaub in loser Form ist in der Betonindustrie schwierig zu handhaben. Die Dosierung und besonders die ausreichende Dispergierung erfordert besondere Anstrengungen. In der Praxis ist es deshalb üblich, den Zusatzstoff Silicastaub als wässrige Dispersion mit rd. 50 M.-% Feststoffgehalt einzusetzen. Ziel der Arbeit war es, im Rahmen der Untersuchungen zur Gefügeentwicklung im Zementstein zunächst einen Beitrag zur Aufklärung der Dispergierbarkeit der Silicastaub-Suspension bei der Zementleim- bzw. Mörtelherstellung zu leisten.

Abstract

Silica fume is a widely used concrete addition. According to DIN EN 206-1/DIN 1045-2 silica fume is an ultrafine substance which is added to the concrete in order to influence certain properties. The most important areas of application for silica fume are high-strength and high-performance concretes. Silica fume can also be used as a preventive measure to avoid damaging alkali-silica reactions with the aggregates. In Germany the silica fume is normally used in dry bulk form or as a slurry. Silica fume is difficult to handle in bulk form in the concrete industry. Special procedures are needed for the metering and, in particular, to achieve adequate dispersal. In practice it is therefore normal to use the silica fume addition as an aqueous dispersion with a solids content of about 50 wt.%. As part of the investigations into the development of the microstructure in hardened cement paste the initial aim was to provide information on the dispersibility of the silica fume slurry during the production of cement paste and mortar.

1 Einleitung

Die weitgehend kugelförmigen Partikel von Silicastaub haben mittlere Korndurchmesser von rd. 100 nm, d.h. sie sind rd. 100-mal feiner als Zement. Die damit verbundene extrem große Oberfläche bewirkt, dass Silicastaub in alkalischer Umgebung, z.B. in der Porenlösung des Zementleims/-steins, sehr schnell mit dem Calciumhydroxid zu Calciumsilikathydraten reagiert. Hinzu kommt, dass Silicastaub aufgrund seiner geringen Korngröße das Zwickelvolumen im Zementleim und die Randzone zur Gesteinskörnung füllt, so dass die hochfesten Reaktionsprodukte die Gefügestruktur von Zementstein und Beton gezielt verbessern. Dieser Effekt wird für die Herstellung hochfester Betone technisch genutzt. Außerdem kann Silicastaub in der Porenlösung des Zementsteins nicht nur mit Calciumhydroxid, sondern auch gleichzeitig mit den Alkalien reagieren, was eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion der Gesteinskörnung unterdrücken kann.

Silicastaub erzielt somit als Füller und aktives Puzzolan, gleichmäßig im Beton verteilt, seine Wirkung. Die puzzolanische Wirkung ist darauf zurück zu führen, dass die Silicastaubpartikel mineralogisch als hochreaktive amorphe Kieselsäure vorliegen. Das hat zur Folge, dass Agglomerate des Silicastaubs infolge dieser Reaktion mit den Alkalien in der Porenlösung auch zu einer schädigenden AKR beitragen können [1 bis 3]. Shayan [4] bestätigte diese Erscheinungen an dampfbehandeltem Beton. Marusin und Shotwell [5] berichteten über Schäden an einem renovierten Parkhaus infolge einer Agglomeration von nicht ausreichend dispergierten Silicastaubpartikeln.

Nicht abschließend beantwortet sind auch Fragen zum Beitrag von Silicastaub zur Dauerhaftigkeit. Eine Reihe von Autoren vertritt die Meinung, dass Betone, die Silicastaub enthalten, auf

1 Introduction

The largely spherical particles of silica fume have an average particle diameter of about 100 nm, i.e. they are about 100-times finer than cement. The resulting extremely large surface area means that in an alkaline environment, e.g. in the pore solution of cement paste or hardened cement paste, the silica fume reacts very rapidly with the calcium hydroxide to form calcium silicate hydrates. Because of its very small particle size silica fume also fills the interstitial spaces in the cement paste and the boundary zone with the aggregate, with the result that the high-strength reaction products make specific improvements to the microstructure of the hardened cement paste and concrete. This effect is used industrially for the production of high-strength concretes. In the pore solution of the hardened cement paste silica fume can also react not only with calcium hydroxide but also at the same time with the alkalis, which can suppress any alkali-silica reaction with the aggregate.

When it is distributed uniformly in the concrete the silica fume therefore achieves its effect both as a filler and as an active pozzolana. The pozzolanic action is attributed to the fact that the silica fume particles are present mineralogically as highly reactive amorphous silica. This means that agglomerates of silica fume can also contribute to a harmful alkaline-silica reaction as a result of this reaction with the alkalis in the pore solution [1 to 3]. Shayan [4] confirmed these phenomena in steam-cured concrete, and Marusin and Shotwell [5] reported damage in a renovated multi-storey car park as a result of agglomeration of inadequately dispersed silica fume particles.

There are also questions about the contribution of silica fume to durability which have not yet been conclusively answered. A number of authors are of the opinion that concretes which con-

Tafel 1: Chemisch-mineralogische und physikalische Kennwerte von Zement und Silicastaub

Table 1: Characteristic chemico-mineralogical and physical values for cement and silica fume

	CEM I 42,5 R	Silicastaub Silica fume
Dichte [g/cm ³] density [g/cm ³]	3,12	2,22
Spez. Oberfläche [cm ² /g] spec. surface area [cm ² /g]	3 290 (Blaine)	220 000 (BET)
Glühverlust bei 1000 °C loss on ignition at 1000 °C	1,33	1,42
SiO ₂ [M.-%]	20,30	93,35
Al ₂ O ₃ [M.-%]	5,78	0,86
Fe ₂ O ₃ [M.-%]	2,00	0,70
CaO [M.-%]	63,46	0,63
MgO [M.-%]	1,03	0,66
K ₂ O [M.-%]	1,01	0,80
Na ₂ O [M.-%]	0,16	0,27
Na ₂ O-Äqu. [M.-%]	0,82	0,79
SO ₃ [M.-%]	2,79	0,07
C ₃ S [M.-%]	59,14	–
C ₂ S [M.-%]	15,39	–
C ₃ A [M.-%]	12,31	–
C ₄ AF [M.-%]	6,27	–

Grund ihres dichten Gefüges eine erhöhte Dauerhaftigkeit aufweisen [6, 7]. Dagegen berichten andere Forscher, dass das Ersetzen von Portlandzement durch Silicastaub eine Verringerung des Frost-Tausalz-Widerstands mit sich brachte [8, 9].

2 Experimenteller Teil

2.1 Untersuchte Stoffe

Das Versuchsprogramm umfasste die Untersuchungen am Binde-mittelteil und Mörtel. Dabei wurde der Einfluss unterschiedlicher Faktoren wie Zugabereihenfolge der Komponenten, Mischdauer, äquivalenter Wasserzementwert ($(w/z_{eq}) = \text{Wasser}/(\text{Zement} + \text{Si-licastaub})$) und Fließmittelart (bei niedrigem Wasserzementwert) auf den Dispergierungsgrad von Silicastaub-Suspension untersucht.

tain silica fume exhibit increased durability because of their dense microstructure [6, 7]. On the other hand, other researchers report that replacement of Portland cement by silica fume has entailed a reduction in the resistance to freeze-thaw with de-icing salt [8, 9].

2 Experimental section

2.1 Materials investigated

The test programme encompassed the investigation of binder paste and mortar. The investigations covered the influence of different factors, such as the mixing sequence of the components, the mixing time, the equivalent water/cement ratio ($(w/c_{eq}) = \text{water}/(\text{cement} + \text{silica fume})$) and the type of plasticizer (for low water/cement ratios), on the degree of dispersion of silica fume slurry. A suspension of “Elkem Microsilica (SF)” with a 50:50 solids/water ratio was used. The particle size of the silica fume was less than 1 µm, and averaged 0.3 µm.

The mixes were based on a CEM I 42,5 R cement. The most important chemico-mineralogical and physical parameters of the cement and silica fume used are given in Table 1. The content of silica fume (solid) was chosen as 10 wt.% relative to the cement content. The equivalent water/cement ratios of 0.50, 0.40 and 0.30 were studied for the paste and 0.50, 0.40 and 0.35 for the mortar.

Two types of plasticizer were used with the low water/cement ratios:

- plasticizer based on polycarboxyl ether (0.45 wt.% SO₃, 0.71 wt.% Na equiv.)
- plasticizer based on sodium naphthalene sulfonate (25.4 wt.% SO₃, 14.41 wt.% Na equiv.)

The individual combinations of the mixes can be found in Table 2.

2.2 Investigations carried out

The mortar mixer specified in DIN EN 196-1 (Hobart mixer) was used for producing the mixes. A high-speed mixer (Figure 1) was also used for producing the cement-silica-fume pastes. In accordance with DIN EN 196-1 the basic rotational speed of the mortar mixer was 140 rpm, and the higher rotational speed was 285 rpm. For the high-speed mixer the basic speed was 750 rpm and the higher speed was 1500 rpm.

The test programme comprised two series for cement pastes made with silica fume slurry – one series using the mortar mixer (Series I) and one using the high-speed mixer (Series II) – as well as a series for mortar made with standard sand (Series III) produced in the mortar mixer. The detailed test programmes for the cement-silica-fume pastes (Series I and II) are shown in Figures 2

Tafel 2: Kombinationen der Mischungen von Zementleim und Mörtel

Table 2: Combinations of the cement paste and mortar mix formulations

Mischung Mix	(w/z) eq (w/c) eq	Gehalt an Content of				
		Zement [kg/m ³] Cement [kg/m ³]	Silicastaub (Feststoff) [% vom Zement] silica fume (solid) [% of cement]	Wasser [kg/m ³] water [kg/m ³]	Fließmittel [M.-% vom Zement] superplasticizer [% by mass of cement]	Normsand [kg/m ³] standard sand [kg/m ³]
Leim / paste						
0	0,40	1390	–	556	–	–
1	0,40	1263	10	556	–	–
2	0,50	1108	10	610	–	–
3	0,30	1465	10	483	0,4 (PC)*	–
4	0,30	1465	10	483	0,7 (NS)**	–
Mörtel / mortar						
5	0,40	539	–	216	–	1617
6	0,40	490	10	216	0,7 (NS)**	1617
7	0,50	465	10	256	–	1535
8	0,35	504	10	194	1,0 (NS)**	1663

* Fließmittel auf Polycarboxylether-Basis

* Superplasticizer based on polycarboxyl ether

** Fließmittel auf Na-Naphthalinsulfonat-Basis

** Superplasticizer based on Na naphthalene sulfonate

Es handelte sich um die Suspension „Elkem Microsilica (SF)“ mit einem Feststoff-Wasser-Verhältnis von 50:50. Die Korngröße des Silicastaubs war kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ und betrug im Mittel $0,3\text{ }\mu\text{m}$.

Die Mischungen wurden auf Basis von CEM I 42,5 R hergestellt. Die wichtigsten chemisch-mineralogischen und physikalischen Kennwerte des eingesetzten Zements und Silicastaubs sind in Tafel 1 enthalten. Der Gehalt an Silicastaub (Feststoff) wurde mit 10 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt, gewählt. Dabei wurden äquiv. Wasserzementwerte von 0,50; 0,40 und 0,30 für den Leim bzw. 0,50; 0,40 und 0,35 für den Mörtel betrachtet. Bei den niedrigen Wasserzementwerten wurden zwei Fließmittelarten eingesetzt:

- Fließmittel auf Polycarboxylether-Basis (0,45 M.-% SO_3 , 0,71 M.-% Na-Äqu.)
- Fließmittel auf Na-Naphthalinsulfonat-Basis (25,4 M.-% SO_3 , 14,41 M.-% Na-Äqu.)

Die einzelnen Kombinationen der Mischungen sind aus Tafel 2 ersichtlich.

2.2 Durchgeführte Untersuchungen

Zur Herstellung der Mischungen kam der Mörtelmischer nach DIN EN 196-1 (Hobart-Mischer) zum Einsatz. Zur Herstellung der Zement-Silicastaub-Leime wurde zusätzlich auch ein hochtouriger Mischer (Bild 1) eingesetzt. Die Grundrotation beträgt gemäß DIN EN 196-1 für den Mörtelmischer 140 min^{-1} , die erhöhte Rotation 285 min^{-1} . Für den hochtourigen Mischer beträgt die Grundrotation 750 min^{-1} sowie die erhöhte Rotation 1500 min^{-1} .

Das Versuchsprogramm umfasste zwei Serien für Zementleim mit Silicastaub-Suspension, wobei zum einen der Mörtelmischer (Serie I) und zum anderen der hochtourige Mischer (Serie II) verwendet wurden sowie eine Serie für Mörtel mit Normsand (Serie III) im Mörtelmischer. Das detaillierte Versuchsprogramm an den Zement-Silicastaub-Leimen (Serien I und II) ist in Bild 2 bzw. 3 und an den Mörteln in Bild 4 dargestellt. Die Probenbezeichnungen bedeuten: 1. Position – Probenzusammensetzung, 2. Position – Mischreihe, 3. Position – Mischerart; T = hochtouriger Mischer.

Nach dem Mischen wurden jeweils Normprismen mit den Abmessungen $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ hergestellt. Die Prismen lagerten zunächst 7 Tage bei einer Temperatur von 20°C und einer r.F. von 65 % und danach in Wasser bei einer Temperatur von 20°C . Nach 28 Tagen wurden für den Zementstein Anschliffe und für den Mörtel Dünnschliffe angefertigt.

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: lichtmikroskopische Untersuchungen an Anschliffen und Dünnschliffen, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen inklusive energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) an Bruchstücken und Dünnschliffen sowie die Bestimmung der Druckfestigkeit an Normprismen nach 7 Tagen und 28 Tagen.

3 Dispergierung des Silicastaubs im Zement-Silicastaub-Leim

3.1 Ergebnisse bei Verwendung des Mörtelmischers

In den Bildern 5 bis 10 sind die Ergebnisse der Untersuchungen an den Zementleimen mit Silicastaubzugabe als Suspension dargestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Zugabereihenfolge

and 3 respectively and for the mortars are shown in Figure 4. The sample designations mean: 1st position – sample composition, 2nd position – mixer series, 3rd position – mix type; T = high-speed mixer.

In each case standard $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ prisms were produced after the mixing had been completed. The prisms were first stored for 7 days at a temperature of 20°C and a relative humidity of 65 % and then in water at a temperature of 20°C . After 28 days polished sections were prepared for the hardened cement paste and thin sections for the mortar.

The following investigations were carried out: light-optical microscope examination of the polished sections and thin sections, and scanning electron microscope examination, including energy dispersive X-ray micro analysis (EDX), of fracture surfaces and thin sections, as well as determination of the compressive strengths on standard prisms after 7 days and 28 days.

3 Dispersing the silica fume in the cement-silica-fume paste

3.1 Results using the mortar mixer

The results of the investigations on cement pastes with silica fume added in the form of a slurry are shown in Figures 5 to 10. Different mixing sequences and different mixing times, equivalent water/cement ratios and types of plasticizer were chosen for these investigations.

Visual comparison of the light-optical microscope photomicrographs of polished sections for different mixing sequences showed the following results (Figure 5): numerous SiO_2 agglomerates up to



Bild 1: Hochtouriger Mischer
Figure 1: High-speed mixer

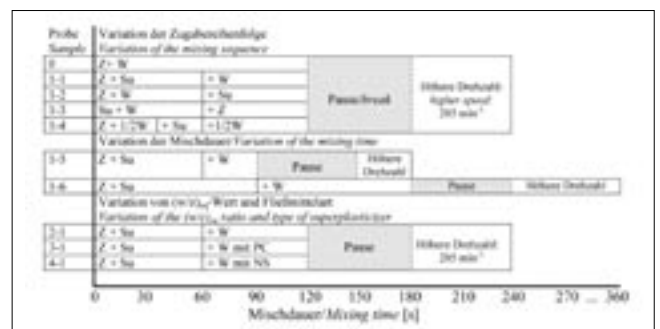


Bild 2: Versuchsprogramm für Zementleim mit Silicastaub-Suspension (Su) bei Verwendung des Mörtelmischers (Serie I)
Figure 2: Test programme for cement paste with silica fume slurry (Su) using the mortar mixer (Series I)

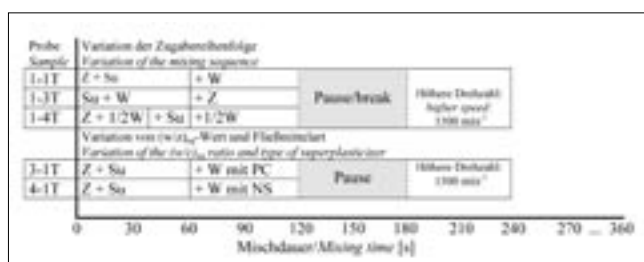


Bild 3: Versuchsprogramm für Zementleim mit Silicastaub-Suspension (Su) bei Verwendung des hochtourigen Mischers (Serie II)
Figure 3: Test programme for cement paste with silica fume slurry (Su) using the high-speed mixer (Series II)

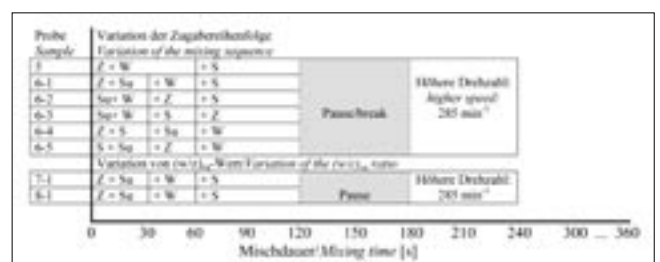


Bild 4: Versuchsprogramm für Mörtel mit Silicastaub-Suspension (Su) bei Verwendung des Mörtelmischers (Serie III)
Figure 4: Test programme for mortar with silica fume slurry (Su) using the mortar mixer (Series III)

und die Mischdauer, der äquiv. Wasserzementwert und die Fließmittelart unterschiedlich gewählt.

Ein optischer Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen an den Anschliffen bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge zeigte folgendes Ergebnis (Bild 5): Wenn der Zement zuerst trocken zur Silicastaub-Suspension und danach das Wasser in den Mischer zugegeben wurde (Probe 1-1), entstanden zahlreiche SiO_2 -Agglomerate bis zu 2,0 mm (Bild 5 a). Wenn der Zement hingegen zuerst mit Wasser zu Zementleim gemischt wurde und dazu die Silicastaub-Suspension zugemischt wurde (Probe 1-2), entstand eine gleichförmige Verteilung der Silicastaubpartikel im Zement-Silicastaub-Leim (Bild 5 b). Bei der Verwendung des Silicastaubs als Suspension hatte die Zugabereihenfolge jedoch nicht nur einen starken Einfluss auf den Dispergierungsgrad, sondern auch auf die homogene Verteilung des Silicastaubs im Zementleim. Auf den Anschliffen 5 c und 5 d sind unterschiedlich verteilte Zement-Silicastaub-Agglomerate zu erkennen. Im Fall 5 c wurde das Wasser vollständig zur Silicastaub-Suspension zugegeben, bevor der Zement zugemischt wurde (Probe 1-3). Im Fall 5 d wurde die Hälfte des Wassers dem Zement zugemischt, bevor die Silicastaub-Suspension und dann der Rest des Wassers zugegeben wurde (Probe 1-4).

An Bruchstücken von allen Proben wurden rasterelektronenmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen durchgeführt. Im ungünstigsten Fall, wenn dem Zement die Silicastaub-Suspension vor dem Wasser zugemischt wurde (Probe 1-1), zeigen die Aufnahmen zahlreiche Alkalisilikat-Gel-Bildungen (Bild 6). Auf den Aufnahmen der Probe, bei der zur Silicastaub-Suspension zunächst das Wasser und dann der Zement zugegeben wurde (Probe 1-3), ist zu sehen, dass die hellen Stellen in den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Bild 5 c schwache, poröse Stellen in der silicastaubhaltigen Zementsteinstruktur sind und dass sie wahrscheinlich nur aus Hydraten von Zementpartikeln bestehen (Bild 7). Dagegen sind die dunkleren Agglomerate in Bild 5 d (Probe 1-4) im Vergleich zu der umgebenden Matrix dichter und Si-reicher (Bild 8). Nur die Probe 1-2, die in der Reihenfolge Zement + Wasser + Silicastaub-Suspension hergestellt wurde, zeigte eine relativ gleichförmige Bindemittelsteinstruktur.

Demnach können bei gleicher Mischintensität im Mörtelmischer bei Silicastaubzugabe als Suspension allein durch die Reihenfolge, mit der die Ausgangsstoffe zugegeben werden, sowohl SiO_2 -Agglomerate (Probe 1-1) oder gleichförmige Dispersionen (Probe 1-2) als auch Zementagglomerate (Probe 1-3) oder Zement-Silicastaub-Agglomerate (Probe 1-4) entstehen.

Erwartungsgemäß verminderte sich die Druckfestigkeit der Probe 1-1, die Alkalisilikat-Gel-Bildungen aufwies, im Vergleich sowohl zur Nullprobe (ohne Silicastaub) als auch zu den restlichen Proben. Letztere zeigten etwas höhere Druckfestigkeiten als die Nullprobe (Bild 9).

Eine veränderte Mischdauer führte bei der ungünstigsten Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser zu keiner Verbesserung der Dispergierung der Silicastaubpartikel (Proben 1-5 und 1-6). Allerdings nahm die Größe der Agglomerate – wenn auch nur unwesentlich – bei der Verlängerung der Mischzeiten ab.

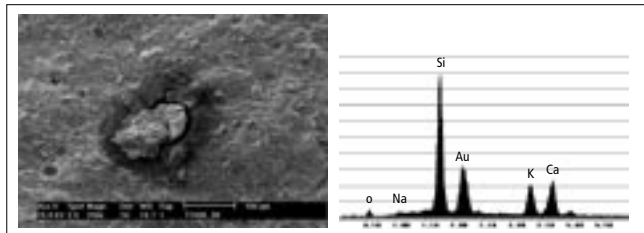


Bild 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und EDX-Diagramm der Alkalisilikat-Gel-Bildungen im Zementsteingefüge bei der Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser (Probe 1-1, Bruchstück)

Figure 6: Scanning electron microscope photomicrograph and EDX diagrams of the alkali silicate gel formations in the microstructure of the hardened cement paste for the mixing sequence cement + silica fume slurry + water (Sample 1-1, fracture surface)

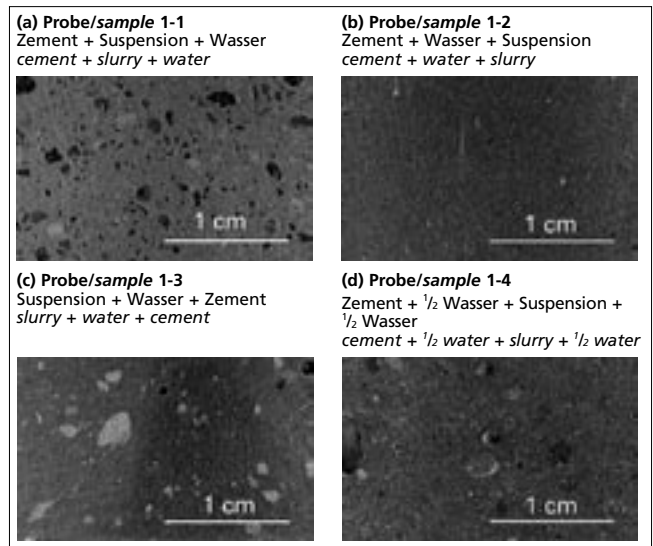


Bild 5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen des Zementsteins mit einem äquiv. Wasserzementwert von 0,40 bei Silicastaubzugabe als Suspension in unterschiedlicher Zugabereihenfolge im Mörtelmischer bei einer Mischdauer von 4 min

Figure 5: Light-optical microscope photomicrographs of polished sections of the hardened cement paste with a equiv. water cement ratio of 0.40 with silica fume added as a slurry in different mixing sequences with a mixing time of 4 min in the mortar mixer

2.0 mm were formed (Figure 5a) when the cement was first added dry to the silica fume slurry and the water was then added to the mixer (Sample 1-1). On the other hand, uniform distribution of the silica fume particles in the cement-silica-fume paste was obtained (Figure 5b) when the cement was first mixed with water to form cement paste and this was then mixed with the silica fume slurry (Sample 1-2). When the silica fume was used as a slurry the mixing sequence had a strong effect not only on the degree of dispersion but also on the homogenous distribution of the silica fume in the cement paste. Cement-silica-fume agglomerates with differing distributions can be seen in the polished sections 5c and 5d. In case 5c all the water was added to the silica fume slurry before the cement was mixed in (Sample 1-3). In case 5d half of the water was mixed with the cement before the silica fume slurry and then the rest of the water were mixed in (Sample 1-4).

Scanning electron microscope and microanalytical investigations were carried out on fracture surfaces of all samples. In the least favourable case, when the silica fume slurry was mixed with the cement before the water (Sample 1-1), the photomicrographs showed extensive formation of alkali silicate gel (Figure 6). In the photomicrographs of the samples for which the water was mixed first with the silica fume slurry and then the cement was added (Sample 1-3) it can be seen that the light points in the light-optical microscope photomicrographs in Figure 5c are weak, porous points

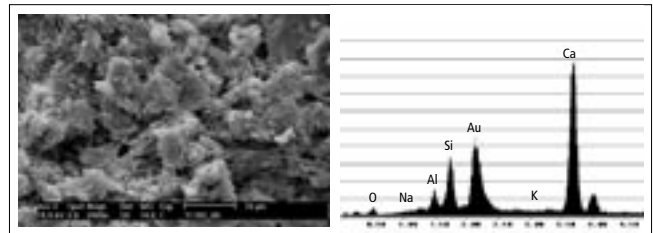


Bild 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und EDX-Diagramm der Zementagglomerate im Zementsteingefüge bei der Zugabereihenfolge Silicastaub-Suspension + Wasser + Zement (Probe 1-3, Bruchstück)

Figure 7: Scanning electron microscope photomicrograph and EDX diagrams of the cement agglomerates in the microstructure of the hardened cement paste for the mixing sequence silica fume slurry + water + cement (Sample 1-3, fracture surface)

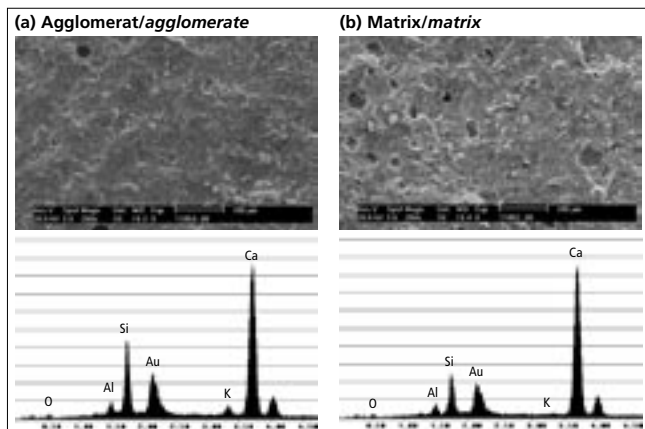


Bild 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Diagramme dunklerer Agglomerate im Zementsteingefüge bei Zugabereihenfolge Zement + $\frac{1}{2}$ Wasser + Silicastaub-Suspension + $\frac{1}{2}$ Wasser (Probe 1-4, Bruchstück)

Figure 8: Scanning electron microscope photomicrograph and EDX diagrams of darker agglomerates in the hardened cement microstructure for the mixing sequence: cement + $\frac{1}{2}$ water + silica fume slurry + $\frac{1}{2}$ water (Sample 1-4, fracture surface)

Die Steigerung des äquiv. Wasserzementwerts von 0,40 auf 0,50 (Probe 2-1) hatte kaum einen Einfluss auf die Dispergierung des Silicastaubs bei der Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser (Bild 10 a). Dagegen ließen sich die Silicastaubagglomerate beim Einsatz eines Fließmittels, unabhängig von dessen Art, wesentlich vermindern, jedoch nicht vermeiden. Die Größe der Silicastaubagglomerate betrug dabei maximal 1,0 mm (Bild 10 b).

Es liegt nahe, die Erklärung für die genannten Phänomene sowohl im elektrostatischen als auch chemischen Verhalten des wassergesättigten Silicastaubs in den ersten Sekunden und Minuten der Zementhydratation zu suchen. Schon beim Kontakt der Silicastaub-Suspension mit dem Zement bei der Reihenfolge: Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser (Probe 1-1) gehen die durch den Zement eingetragenen positiv geladenen Alkali- und Calcium-Ionen in der Suspension in Lösung. Einerseits können diese Ionen mit negativ geladenen Silicastaubpartikeln [10] eine elektrostatische Wechselwirkung mit der Bildung einer Flockenstruktur eingehen. Andererseits reagiert der Silicastaub als hochreaktive, hochfeine, amorphe Kieselsäure sehr schnell mit den aus Zement gelösten Alkalien [11]. Dadurch entsteht eine relativ dichte wasserglasähnliche, niedermolekulare kolloidale Substanz mit schwebenden Silicastaubflocken. Diese Substanz zieht durch ihre große Oberfläche Wassermoleküle an und adsorbiert sie. Hierdurch gewinnt die Silicastaub-Suspension ein höheres Zusammenhaltevermögen und ihre Dispergierung wird in „trockener“ Umgebung, d.h. niedriger w/z-Wert, stark erschwert.

Wenn die Silicastaub-Suspension erst mit Wasser gemischt wurde (Reihenfolge: Silicastaub-Suspension + Wasser + Zement; Probe 1-3), ließ die nach dem Kontakt mit dem Zement entstehende verdünnte Alkalisilikat-Lösung die Silicastaubpartikel besser dispergieren. Da die Wassermoleküle dabei jedoch teilweise am Silicastaub festgehalten werden, verursachte ein solcher Mischablauf eine wegen des niedrigen Wasserzementwerts unregelmäßige Verteilung des Wassers, was zur Bildung von Zementagglomeraten führte.

Eine gleichförmige Dispergierung sowohl des Silicastaubs als auch des Zements wurde nur erreicht, wenn die Silicastaub-Suspension in der Reihenfolge Zement + Wasser + Silicastaub-Suspension im Mischer zugegeben wurde (Probe 1-2). Das heißt, es wurde zuerst eine Zement-Suspension hergestellt und diese danach mit der Silicastaub-Suspension gemischt. In diesem Fall wurden einerseits nicht nur die Silicastaub-, sondern auch die Zementpartikel direkt wassergesättigt und gut dispergiert. Andererseits drangen die Alkali-Ionen des Zements nicht konzentriert in die Silicastaub-Suspension ein. Allerdings führte unzureichender Wassergehalt im Zement-Wasser-Gemisch (erdfeuchter Zustand)

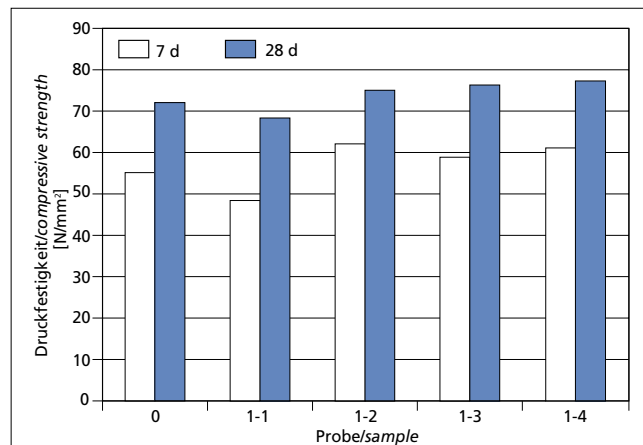


Bild 9: Druckfestigkeit von Zementstein mit einem äquiv. Wasserzementwert von 0,40 bei Zugabe des Silicastaubs als Suspension in unterschiedlicher Reihenfolge im Mörtelmischer bei einer Mischdauer von 4 min

Figure 9: Compressive strength of hardened cement paste with a equiv. water cement ratio of 0.40 for silica fume added as a slurry in different sequences with a mixing time of 4 min in the mortar mixer

in the structure of the hardened cement paste containing silica fume and that they probably consist only of hydrates of cement particles (Figure 7). On the other hand, the darker agglomerates in Figure 5d (Sample 1-4) are denser, and richer in Si, than the surrounding matrix (Figure 8). Only the Sample 1-2, which was produced in the sequence cement + water + silica fume slurry, showed a relatively uniform structure of the hardened binder.

This shows that when silica fume is added as a slurry it is possible to obtain SiO_2 agglomerates (Sample 1-1) or uniform dispersions (Sample 1-2) as well as cement agglomerates (Sample 1-3) or the cement-silica-fume agglomerates (Sample 1-4) with the same mixing intensity in the mortar mixer just through the sequence in which the constituents are mixed.

As expected, the compressive strength of Sample 1-1, which exhibited the formation of alkali silicate gel, was lower than both the null sample (without silica fume) and the rest of the samples. The latter showed somewhat higher compressive strengths than the null sample (Figure 9).

With the least favourable mixing sequence, namely cement + silica fume slurry + water, a changed mixing time did not improve the dispersion of the silica fume particles (Sample 1-5 and 1-6). However, the size of the agglomerates decreased – even if only very slightly – when the mixing times were extended.

The increase in the equivalent water/cement ratio from 0.40 to 0.50 (Sample 2-1) had virtually no influence on the dispersion of the silica fume in the mixing sequence cement + silica fume slurry + water (Figure 10a). On the other hand, the silica fume agglomerates were substantially reduced, but not avoided, when a plasticizer was used, regardless of its type. The maximum size of the silica fume agglomerates was 1.0 mm (Figure 10b).

It is clear that the explanation for the phenomena described lies in the electrostatic and the chemical behaviour of the water-saturated silica fume in the first seconds and minutes of cement hydration. As soon as the silica fume slurry comes into contact with the cement in the sequence: cement + silica fume slurry + water (Sample 1-1), the positively charged alkali and calcium ions introduced by the cement go into solution in the suspension. Either these ions can enter into an electrostatic interaction with negatively charged silica fume particles [10] with the formation of a floc structure, or else the silica fume, in the form of highly reactive, extremely fine, amorphous silica, reacts very rapidly with the alkalis dissolved from the cement [11]. This produces a relatively dense low-molecular colloidal substance resembling waterglass with suspended silica fume flocs. Due to its great surface area this substance attracts water molecules and adsorbs them. In this way the silica fume slurry acquires a higher cohesive ability and becomes considerably

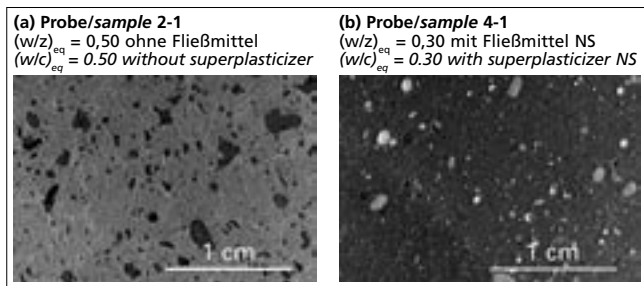


Bild 10: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen des Zementsteins bei Silicastaubzugabe als Suspension in der Reihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser bei unterschiedlichem äquiv. Wasserzementwert im Mörtelmischer bei einer Mischdauer von 4 min

Figure 10: Light-optical microscope photomicrographs of polished sections of the hardened binder paste for silica fume added as a slurry in the sequence cement + silica fume slurry + water with different equiv. water cement ratios with a mixing time of 4 min in the mortar mixer

beim Mischen mit der Silicastaub-Suspension zur Bildung von Zement-Silicastaub-Agglomeraten (Probe 1-4).

3.2 Ergebnisse bei Verwendung des hochtourigen Mixers

Bei der Verwendung des Mörtelmischers konnte weder eine ausreichende Dispergierung noch die notwendige homogene Verteilung des Silicastaubs im Zementleim zufriedenstellend erzielt werden. Die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass eine weitere Energiezufuhr bei der Leimherstellung notwendig ist, um günstige Verteilungsergebnisse zu erzielen. Für weitere Versuche kam deshalb zusätzlich ein hochtouriger Mischer zum Einsatz. Dabei wurde der Zement-Silicastaub-Leim zuerst 120 s mit dem hochtourigen Mischer bei einer Rotation von 750 min^{-1} vorgemischt, bevor nach einer Mischpause von 60 s der Zement-Silicastaub-Leim weitere 60 s bei einer Rotation von 1500 min^{-1} fertiggemischt wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind analog zu Bild 5 in Bild 11 dargestellt.

Mit dem sehr viel intensiver mischenden hochtourigen Mischer ließen sich Feinstoff-Agglomerate weitgehend vermeiden, wenn der Silicastaub als Suspension in folgender Reihenfolge zugegeben wurde:

- Silicastaub-Suspension + Wasser + Zement (Probe 1-3T; Bild 11 b)
- Zement + Wasser + Silicastaub-Suspension + Wasser (Probe 1-4T; Bild 11 c)

Dagegen verblieben Silicastaubagglomerate im Zement-Silicastaub-Leim bei einem äquiv. Wasserzementwert von 0,40 und der Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser (Probe 1-1T; Bild 11 a) sowie bei einem äquiv. Wasserzementwert von 0,30 mit Fließmittel (Probe 3-1T; ohne Bild und Probe 4-1T; Bild 11 d). Allerdings wiesen diese Proben, die mit dem niedrigeren äquiv. Wasserzementwert von $w/b = 0,30$ und unterschiedlichen Fließmittelarten hergestellt wurden, keine Zementagglomerate mehr auf.

4 Dispergierung des Silicastaubs im Mörtel bei Verwendung des Mörtelmischers

Zur Beurteilung der Dispergierung und der homogenen Verteilung des Silicastaubs im Mörtel wurden Dünnschliffe angefertigt und sowohl mit dem Licht- als auch Rasterelektronenmikroskop untersucht. Im Bild 12 sind ausgewählte Ergebnisse der Untersuchungen an Mörteln bei unterschiedlichen Zugabereihenfolgen und unterschiedlichem äquiv. Wasserzementwert dargestellt.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen nach unterschiedlichen Zugabereihenfolgen (Probe 6-1; Bild 12 a und Probe 6-2; Bild 12 b) weisen deutlich darauf hin, dass der Sand eine ganz entscheidende Rolle bei der Dispergierung von Silicastaub-Suspensionen spielt. Es wurden keine Silicastaubagglomerate im Mörtelgefüge festgestellt. Mit dem Sand ließen sich beim Mischen alle Agglomerate im Zementleim zerstören. Allerdings waren im Gefüge des Mörtels, der in der Zugabereihenfolge Zement + Sand + Si-

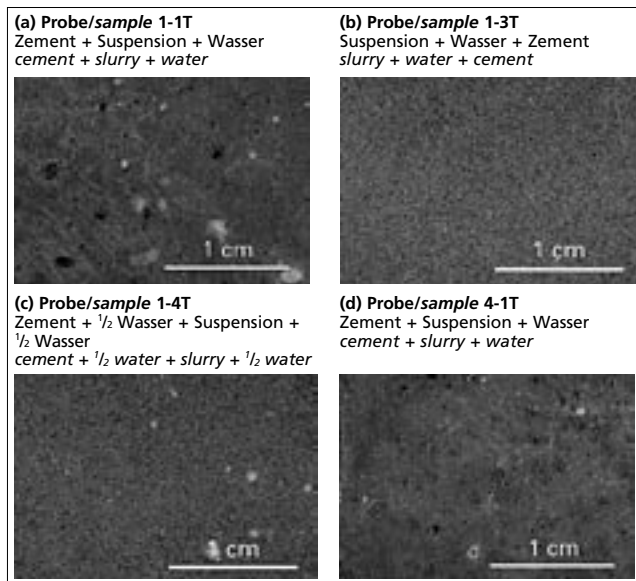


Bild 11: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Anschliffen des Zementsteins mit Silicastaub-Suspension bei unterschiedlicher Mischreihenfolge und unterschiedlichem äquiv. Wasserzementmittelwert im hochtourigen Mischer bei einer Mischdauer von 4 min

Figure 11: Light-optical microscope photomicrographs of polished sections of the hardened cement paste with silica fume slurry for different mixing sequences and with different equiv. water cement ratios with a mixing time of 4 min in the high-speed mixer

more difficult to disperse in a “dry” environment, i.e. low water/cement ratio.

When the silica fume slurry was mixed first with water (sequence: silica fume suspension + water + cement; Sample 1-3) the diluted alkali silicate solution produced after contact with the cement permitted better dispersion of the silica fume particles. However, the water molecules were partially retained in the silica fume, so this mixing procedure caused irregular distribution of the water due to the lower water/cement ratio, which led to the formation of cement agglomerates.

Uniform dispersion both of the silica fume and of the cement was only achieved when the silica fume slurry was added to the mixer in the sequence cement + water + silica fume slurry (Sample 1-2). This means that a cement suspension was produced first and this was then mixed with the silica fume slurry. In this case not only the silica fume particles but also the cement particles were immediately saturated with water and well dispersed, and the alkali ions from the cement did not penetrate in concentrated form into the silica fume slurry. However, inadequate water content in the cement-water mix (no-slump conditions) led to the formation of cement-silica-fume agglomerates (Sample 1-4) during mixing with the silica fume slurry.

3.2 Results when using the high-speed mixer

Neither adequate dispersion nor the necessary homogeneous distribution of the silica fume in the cement paste could be satisfactorily achieved when using the mortar mixer. The investigations described in Section 3.1 led to the realization that a further input of energy during production of the paste is necessary to achieve favourable distribution results. A high-speed mixer was therefore brought into use for further trials. The cement-silica-fume slurry was first premixed for 120 s with the high-speed mixer at a speed of 750 rpm and then, after a pause in the mixing of 60 s, the cement-silica-fume paste was finally mixed for a further 60 s at a speed of 1500 rpm. The results of the investigations are shown in Figure 11 in the same way as in Figure 5.

With the high-speed mixer with its very much more intensive mixing it was largely possible to avoid agglomerates of fines when the silica fume was mixed as a slurry in the following sequences:

- silica fume slurry + water + cement (Sample 1-3T; Figure 11b)

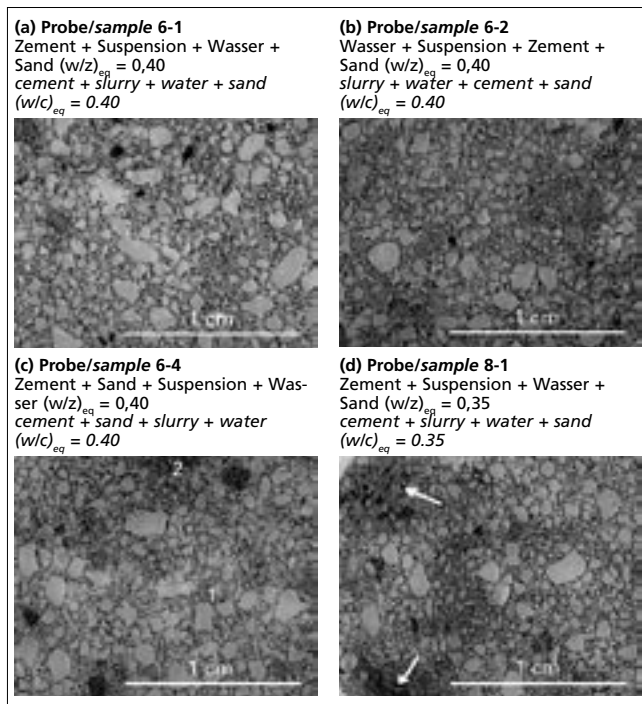


Bild 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschliffen von Mörteln bei Silicastaubzugabe als Suspension in unterschiedlicher Reihenfolge und bei unterschiedlichem äquiv. Wasserzementwert hergestellt im Mörtelmischer bei einer Mischdauer von 4 min

Figure 12: Light-optical microscope photomicrographs of thin sections of mortar with silica fume added as a slurry in different sequences and with different equiv. water cement ratios produced with a mixing time of 4 min in the mortar mixer

licastaub-Suspension + Wasser hergestellt wurde (Probe 6-4; Bild 12 c), dunklere Bereiche deutlich zu erkennen. Mikroanalytische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dieser Zugabereihenfolge eine nicht ausreichend homogene Verteilung des Silicastaubs möglich ist. Das ist in EDX-Diagrammen (Bild 13) zu erkennen, die an den beiden mit Ziffern in Bild 12 c gekennzeichneten Bereichen dieses Mörtels aufgenommen wurden.

Die Zugabereihenfolge hat keinen Einfluss auf die Festigkeit des Mörtels.

Bei der Erhöhung des äquiv. Wasserzementwerts von 0,40 auf 0,50 war eine gute Dispergierung des Silicastaubs bei der Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser + Sand (Probe 7-1) erreichbar, während bei dem niedrigen äquiv. Wasserzementwert von 0,35 keine ausreichende Dispergierung des Silicastaubs im Mörtel zu erzielen war (Bild 12 d). Das bestätigen auch rasterelektronenmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen der Probe 8-1 an den beiden in Bild 12 d mit Pfeilen gekennzeichneten Bereichen, die in Bild 14 gezeigt sind.

5 Zusammenfassung

Beim Einsatz von Silicastaub als Betonzusatzstoff können im Zuge der Betonherstellung Probleme durch eine ungleichmäßige Verteilung der Silicastaubpartikel in der Matrix entstehen. Anhand von Untersuchungen zur Gefügeentwicklung im Zementstein wurden Fragen der Dispergierbarkeit von Silicastaub-Suspension geklärt. Bei der Herstellung von Zementleim und von Mörtel im Labor wurden wesentliche Einflussparameter ermittelt, die zu einer günstigen Dispergierung und Verteilung des Silicastaubs führen. Einflüsse gehen vor allem von der Zugabereihenfolge der Mischungskomponenten, dem äquiv. Wasserzementwert, dem Einsatz von Fließmitteln sowie der Mischintensität aus. Bei den Versuchen haben sich folgende grundlegende Zusammenhänge ergeben:

- Selbst gut dispergierte Silicastaubpartikel in der Suspension neigen beim Mischen mit Zement und Wasser zum Agglomerieren. Daher wiesen die meisten mit einem Mörtelmischer hergestellten Zement-Silicastaub-Leimproben Silicastaub-Agglomerate auf.

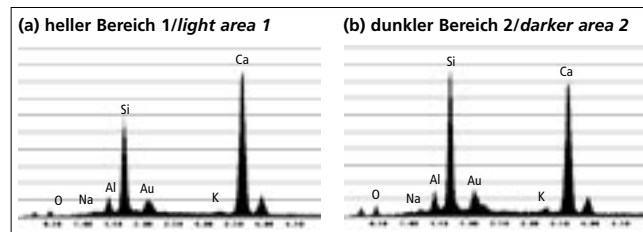


Bild 13: Mikroanalytische Untersuchungen der mit den Ziffern 1 und 2 in dem Bild 12 gekennzeichneten Bereiche des Mörtelgefüges (Probe 6-4, Dünnschliff)

Figure 13: Microanalytical investigations of the areas of the mortar microstructure indicated by the numbers 1 and 2 in Figure 12 (Sample 6-4, thin section)

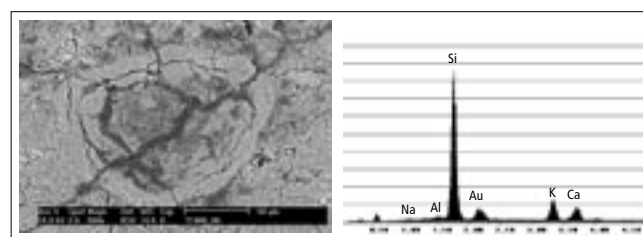


Bild 14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und EDX-Diagramm der Alkalisilikat-Gel-Bildungen in den mit den Pfeilen in dem Bild 12 gekennzeichneten Bereichen des Mörtelgefüges (Probe 8-1, Dünnschliff)

Figure 14: Scanning electron microscope photomicrographs and EDX diagrams of the alkali silicate gel formations in the areas of the mortar microstructure indicated by the arrows in Figure 12 (Sample 8-1, thin section)

- cement + water + silica fume suspension + water (Sample 1-4T; Figure 11c)

On the other hand, silica fume agglomerates remained in the cement-silica-fume paste at an equivalent water/cement ratio of 0.40 and the mixing sequence cement + silica fume suspension + water (Sample 1-1T; Figure 11a) as well as with an equivalent water/cement ratio of 0.30 with plasticizer (Sample 3-1T; no diagram, and Sample 4-1T; Figure 11d). However, these samples, which were produced with the low equivalent water/cement ratio of $w/b = 0.30$ and different types of plasticizer, no longer contained any cement agglomerates.

4 Dispersion of the silica fume in mortar using the mortar mixer

Thin sections were prepared and examined with the light-optical microscope and scanning electron microscope to assess the dispersion and homogeneous distribution of silica fume in mortar. Selected results of the investigations on mortars with different mixing sequences and different equivalent water/cement ratios are shown in Figure 12.

The light-optical microscope photomicrographs taken after different mixing sequences (Sample 6-1, Figure 12a and Sample 6-2, Figure 12b) showed clearly that the sand plays a very decisive role in the dispersion of the silica fume slurry. No silica fume agglomerates were found in the mortar microstructure. All the agglomerates in the cement paste were broken down by the sand during mixing. However, darker regions are clearly visible in the microstructure of the mortar that had been produced with the mixing sequence cement + sand + silica fume slurry + water (Sample 6-4, Figure 12c). Microanalytical investigations have shown that an inadequately homogeneous distribution of the silica fume can occur with this mixing sequence. This can be seen in the EDX diagrams (Figure 13) which were taken at the two areas of this mortar marked by numbers in Figure 12c.

The mixing sequence has no influence on the strength of the mortar.

Good dispersion of the silica fume was achieved with the mixing sequence cement + silica fume slurry + water + sand (Sample 7-1) when the equivalent water/cement ratio was increased from 0.40 to

- Der Dispergierungsgrad und die homogene Verteilung des Silicastaubs im Zement-Silicastaub-Leim hängen wesentlich von der Zugabereihenfolge ab.
- Bei gleicher Mischintensität im Mörtelmischer können allein durch die Reihenfolge entweder Silicastaub-Agglomerate, Zementagglomerate oder Zement-Silicastaub-Agglomerate entstehen; es können aber auch eine weitgehende Dispergierung und homogene Verteilung erzielt werden. Die jeweils erreichten Zustände entscheiden nicht nur über die Festigkeit und die Dichtheit, sondern auch über die Dauerhaftigkeit des Zementsteins.
- Für eine möglichst vollständige Dispergierung und homogene Verteilung der Feinstoffe ist bei der Zementherstellung in einem Mörtelmischer nur eine Zugabereihenfolge Zement + Wasser + Silicastaub beim Silicastaubzusatz als Suspension zu empfehlen.
- Mit einem sehr intensiv mischenden hochoffenen Mischer lassen sich beim Silicastaubzusatz als Suspension die Feinstoff-Agglomerate vermeiden. Dies geschieht trotz hoher Mischintensität nicht bei der Zugabereihenfolge Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser.
- Wird die Silicastaub-Suspension dem Zement vor dem Wasser zugegeben, entstehen Alkalisilicat-Gel-Bildungen, die die Festigkeit vermindern. Entsprechende Mischungen sind zu vermeiden.
- Bei der Mörtelherstellung spielt der Sand eine ganz entscheidende Rolle für die Dispergierung der Silicastaub-Suspension. Beim äquiv. Wasserzementwert von 0,40 im Mörtel wurden keine Silicastaub-Agglomerate im Gefüge festgestellt. Allerdings kann eine unregelmäßige Verteilung des Silicastaubs auftreten. Mit äquiv. Wasserzementwerten unter 0,40 nimmt das Risiko der Agglomeration des Silicastaubs zu.
- Um eine Agglomeration und eine ungleichmäßige Verteilung von Silicastaub im Mörtel auszuschließen, sind die Zugabereihenfolgen Zement + Sand + Silicastaub-Suspension + Wasser sowie Zement + Silicastaub-Suspension + Wasser + Sand zu vermeiden. Die Zugabereihenfolge Zement + Wasser + Silicastaub-Suspension + Sand ist zu empfehlen.

Literatur / Literature

- [1] Pettersson, K.: Effects of Silica Fume on Alkali-Silica Expansion in Mortar Specimens. *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 1, 15–22
- [2] Lagerblad, B., Utkin, P.: Silica Granulates in Concrete – Dispersion and Durability Aspects. Swedish Cement and Concrete Research Institute, S-100 44, Stockholm, 1993
- [3] Bonen, D., Diamond, S.: Occurrence of Large Silica Fume-Derived Particles in Hydrated Cement Paste. *Cement and Concrete Research* 22 (1992) 6, 1059–1066.
- [4] Shayan, A., Quick, G. W., Lancuckie, C. J.: Reactions of Silica Fume and Alkali in Steam-Cured Concrete. Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, ICMA, Duncanville (1994), 399–410
- [5] Marusin, S. L., Shotwell, L. B.: Alkali-Silica Reaction in Concrete Caused by Densified Silica Fume Lumps: A Case Study. *Cement, Concrete and Aggregates* 22 (2000) 2, 90–94

0.50, but it was not possible to achieve adequate dispersion of the silica fume in the mortar at the low equivalent water/cement ratio of 0.35 (Figure 12d). This was also confirmed by scanning electron microscope and microanalytical investigations of Sample 8-1 at the two areas indicated by arrows in Figure 12d, which are shown in Figure 14.

5 Summary

Problems caused by uneven distribution of silica fume particles in the matrix can arise during the production of concrete when silica fume is used as a concrete addition. Questions concerning the dispersibility of silica fume slurry have been clarified with the aid of investigations into the development of the microstructure in hardened cement paste. Important influencing parameters, which lead to favourable dispersion and distribution of the silica fume, were determined during the production of cement paste and mortar in the laboratory. The main influencing factors are the mixing sequence of the mix components, the equivalent water/cement ratio, the use of superplasticizers and the intensity of mixing. The following basic relationships emerged during the trials:

- Even well dispersed silica fume particles in the slurry tend to agglomerate during mixing with cement and water. The majority of cement-silica-fume paste samples produced in a mortar mixer therefore exhibit silica fume agglomerates.
- The degree of dispersion and the homogeneous distribution of silica fume in the cement paste depend essentially on the mixing sequence.
- Either silica fume agglomerates, cement agglomerates or cement-silica-fume-agglomerates can be produced with the same mixing intensity in a mortar mixer just by varying the sequence; however, it is also possible to achieve extensive dispersion and homogeneous distribution. The conditions achieved in each case decide not only the strength and the impermeability but also the durability of the hardened cement paste.
- Only one mixing sequence – cement + water + silica fume with the silica fume added as a slurry – can be recommended for the fullest possible dispersion and homogeneous distribution of the ultrafines during production of the cement paste in a mortar mixer.
- The fines agglomerates can be avoided when silica fume is added as a slurry by using a high-speed mixer which provides very intensive mixing. In spite of the high mixing intensity this is not the case with the mixing sequence cement + silica fume slurry + water.
- Alkali silicate gels which reduce the strength are formed if the silica fume slurry is added to the cement before the water. These mixes should be avoided.
- The sand plays a very crucial part in the dispersion of the silica fume slurry during mortar production. No silica fume agglomerates were detected in the microstructure at a equiv. water cement ratio of 0.40 in the mortar, although irregular distribution of the silica fume can occur. The risk of agglomeration of the silica fume increases with equiv. water cement ratios of less than 0.40.
- The mixing sequences cement + sand + silica fume slurry + water and cement + silica fume slurry + water + sand should be avoided in order to exclude agglomeration and uneven distribution of silica fume in the mortar. The recommended mixing sequence is cement + water + silica fume slurry + sand.

- [6] Aitcin, P.-C.: High-Performance Concrete. E & FN Spon, London/New York, 1998
- [7] Virtanen, J.: Effects of Mineral By-Products on the Frost-Resistance of Concrete. Espoo, Helsinki University of Technology, Department of Structural Engineering, Report No. 107, 1990
- [8] Sabir, B.: Mechanical Properties and Frost Resistance of Silica Fume Concrete. *Cement and Concrete Composites* 19 (1997), 285–294
- [9] Pettersson, P.-E.: Scaling Resistance of Concrete – Field Exposure Tests. SP-Rapport 1995:73, Swedish National Testing and Research Institute, 1995
- [10] Mangialardi, T., Paolini, A. E.: Zeta Potential and Workability of Microsilica and Portland Cement Pastes. *il cemento* (1987) 4, 337–350
- [11] Grutzeck, M. W., Atkinson, S., Roy, D. M.: Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions. Proceedings of the CANMET/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-products in Concrete. Montebello, Canada, July 31 – August 5, Vol. 2, 1983, 643–664