

## Wpływ struktury syntetycznego szkła popiołowego na właściwości zaczynów i zapraw cementowych

Ewelina Tkaczewska

*Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH, e-mail: tkaczews@agh.edu.pl*

**Streszczenie:** Praca analizuje zależność między aktywnością pucolanową popiołów lotnych a strukturą ich składnika szklistego. Materiał doświadczalny stanowią modelowe popioły lotne krzemionkowe otrzymane ze zmieszania syntetycznego szkła, syntetycznego mullitu i  $\text{SiO}_2$  jako źródła  $\beta$ -kwarcu. Syntetyzowano dwa szkła o zmiennym składzie chemicznym dobranym w oparciu o wartość parametru ASI, definiowanego jako stosunek  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$ . Szkła tworzyły głównie sieć tetraedrów  $\text{SiO}_4$ . W szkłe o wartości parametru  $\text{ASI}<1$ , jony glinu występują wyłącznie w tetraedrach  $\text{AlO}_4$ , a w szkłe o wartości parametru  $\text{ASI}>1$ , jony Al lokują się także w oktaedrach  $\text{AlO}_6$ . Stwierdzono, że szkło, w którego strukturze jony glinu występują w koordynacji 4 i 6, ma większą reaktywność, a tj. zawiera więcej aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , osiąga wyższe wskaźniki pucolanowości oraz wpływa pozytywnie na wytrzymałość zaprawy wapiennej. Cement z dodatkiem popiołu zawierającego szkło o wyższej wartości parametru ASI wykazuje wyższe ciepło hydratacji oraz większą wytrzymałość na ściskanie. Dodatek 20%mas. popiołów daje cement CEM II/A-V, klasy 32,5R (jony Al w koordynacji 4) lub 42,5N (jony Al w koordynacji 4 i 6).

**Słowa kluczowe:** szkło, cement, ciepło hydratacji, wytrzymałość, mikrostruktura.

### 1. Wstęp

Krzemionkowy popiół lotny jest ubocznym produktem spalania węgla kamiennego, szeroko stosowanym w technologii cementu i betonu. Dotychczasowe prace nad aktywnością pucolanową popiołu koncentrowały się głównie na wpływie uziarnienia, składu chemicznego i fazowego tego materiału [1-3], natomiast niewiele było prac analizujących wpływ struktury szkła [4-10].

Szkło w krzemionkowym popiele lotnym jest szkłem glinokrzemianowym, którego sieć przestrzenną tworzą głównie tetraedry  $\text{SiO}_4$  połączone mostkami tlenowymi -Si-O-Si-. Inne tlenki, głównie litowce i berylowce, modyfikują właściwości szkła, rozrywając mostki tlenowe i neutralizując ładunki niewysyczone tlenu, np.: Si-O-K. Prowadzi to do rozluźnienia sieci przestrzennej szkła i wzrostu jego aktywności. Im większa zawartość niemostkowych atomów tlenu, tym wyższy stopień depolimeryzacji  $\text{SiO}_4$ . Właściwości amfoteryczne jonu glinu pozwalają mu pełnić w szkłe rolę szkłotwórczą, jeżeli występuje w koordynacji 4, i jonu modyfikatora w koordynacji 6. O udziale jonów Al w koordynacji 4 lub 6 decyduje parametr ASI (aluminium saturation index), definiowany jako stosunek  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-$

+2CaO) [4]. W szkłe o parametrze ASI<1 jon Al jest wyłącznie jonem szkłotwórczym, a w szkłe o parametrze ASI>1 również jonem modyfikatorem. Mając na uwadze, że skład chemiczny szkła determinuje stopień polimeryzacji anionów SiO<sub>4</sub>, można spodziewać się istotnych zmian w reaktywności popiołów o różnej strukturze szkła, co w rezultacie może decydować o szybkości hydratacji cementu i jego właściwościach.

W pracy syntetyzowano dwa szkła o zmiennym składzie chemicznym dobranym w oparciu o wartość parametru ASI, poniżej lub powyżej 1. Dodatkowo przeprowadzono syntezę mullitu. Modelowe popioły otrzymano mieszając w odpowiednich proporcjach szkło, mullit i SiO<sub>2</sub> jako źródło β-kwarcu. Celem badań była analiza wpływu struktury składnika szklatego popiołu na właściwości zaczynu i zaprawy cementowej.

## 2. Synteza szkieł o zmiennym składzie chemicznym i strukturze

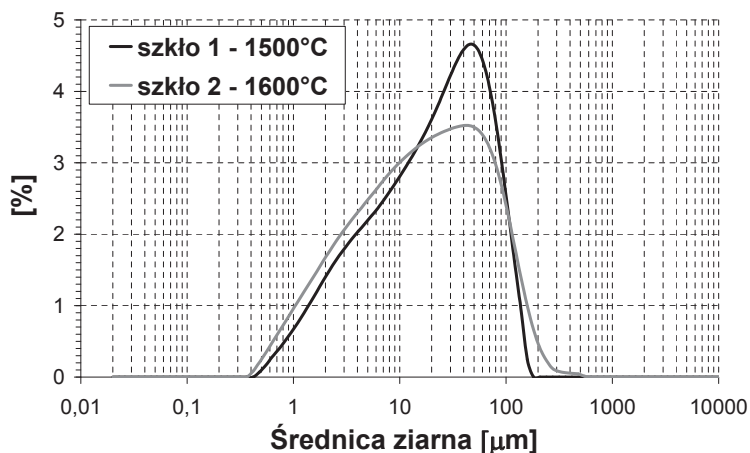
Założono, że podstawowymi tlenkami szkłotwórczymi w szklach będą SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przy czym jon glinu będzie pełnił w szkłe wyłącznie funkcję szkłotwórczą (szkło 1) lub dodatkowo modyfikatora więźby (szkło 2). Skład chemiczny szkieł podano w tab.1. Szkła otrzymano drogą topienia i schłodzenia surowców w postaci odczynników chemicznych, będących nośnikami poszczególnych tlenków. Surowce homogenizowano przez 24h w młynku, a następnie poddawano obróbkę termicznej w temperaturze 1500°C (szkło 1) lub 1600°C (szkło 2). Czas przebywania stopu w maksymalnej temperaturze wynosił 1h. Stop gwałtownie chłodzono w wodzie o temperaturze 20°C. Każdą próbkę mielono do powierzchni właściwej 400±10m<sup>2</sup>/kg wg Blaine'a.

Tabela 1. Skład chemiczny w [%mas.] modelowych szkieł popiołowych (\* - ułamek molowy).

Składnik chemiczny		Szkło 1	Szkło 2
	SiO <sub>2</sub>	57,00 (0,648)*	52,88 (0,639)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00 (0,125)	30,01 (0,217)
	Na <sub>2</sub> O	4,30 (0,047)	0,33 (0,004)
	K <sub>2</sub> O	7,50 (0,054)	0,96 (0,008)
	CaO	6,50 (0,078)	3,09 (0,041)
	MgO	2,70 (0,045)	1,79 (0,033)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00 (0,013)	10,94 (0,050)
parametr ASI (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+2CaO))		0,77	4,02
Zawartość frakcji ziarnowej [%obj.]	< 10 μm	30	36
	10-100 μm	67	58
	> 100 μm	3	6

Analiza XRD próbek szkieł syntetyzowanych w temperaturze 1500°C wykazała, że szkło 1 daje charakterystyczne dla materiałów amorficznych podniesienie tła w zakresie 15-35°2θ, bez widocznych pików dyfrakcyjnych od faz krystalicznych, natomiast na dyfraktogramie XRD szkła 2 pojawiają się refleksy od SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mullitu. W pełni amorficzną próbkę szkła 2 otrzymano podnosząc tempe-

ratuę topnienia do 1600°C. Krzywe uziarnienia szkieł zestawiono na rys.1. Udział wyselekcjonowanych frakcji ziarnowych w próbkach szkieł podano w tab.1. Dane wskazują, że próbka szkła 2 zawiera o 20% więcej ziaren <10µm i blisko 2-krotnie więcej ziaren >100µm w stosunku do szkła 1. Według autorów pracy [13] szkło o uziarnieniu <75µm, zwłaszcza <38µm, wykazuje silne właściwości pucolanowe. Udział frakcji <75µm w obu szkiełach jest zbliżony, w zakresie od 81 do 88%obj, podczas gdy udział frakcji <38µm jest o 11% większy w szkło 2.



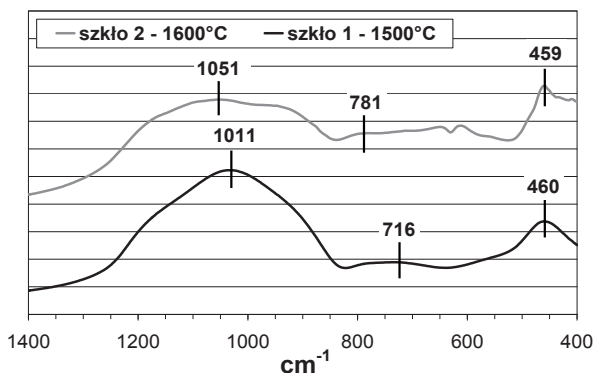
Rys. 1. Krzywe uziarnienia próbek szkieł 1 i 2.

Wartość parametru ASI szkła 1 wynosi 0,77 (jon Al wyłącznie w koordynacji 4), a szkła 2 – 4,02 (jon Al w koordynacji 4 i 6). W przypadku szkła 2 uzyskanie większej wartości parametru ASI wymagało zredukowania zawartość tlenków  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{CaO}$  (tab.1). Udział  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  w szkło 2 wynosi odpowiednio 0,33 i 0,96% i jest odpowiednio 13- i 8-krotnie mniejszy niż w szkło 1. Literatura podaje, że udział tetraedrów  $\text{AlO}_4$  w szkło maleje z zawartością  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , bowiem jony Na i K kompensują dodatkowy ładunek ujemny wywołany podstawieniem jonu Si przez jon Al w grupie czworościanowej. Według [14] w szkło o ułamku molowym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mniejszym od sumy ułamków molowych  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  jony Al występują wyłącznie w koordynacji 4, natomiast w sytuacji odwrotnej, nadmiarowy Al zajmuje pozycje oktaedryczne lub też tworzy tzw. klaster tlenowy (trzy tetraedry połączone ze sobą wspólnym atomem tlenu). W szkło 1 ułamek molowy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest większy od sumy ułamków molowych  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , co wstępnie sugeruje, że strukturę tego szkła nie tworzą wyłącznie tetraedry  $\text{AlO}_4$ , co z kolei zaprzecza przyjętej wartości parametru ASI. Opierając się na pracy [15] można sądzić, że w szkło 1 część tetraedrów  $\text{AlO}_4$  tworzy klaster typu  $1\text{Al}2\text{Si}$  i  $2\text{Al}1\text{Si}$ . Zgodnie z regułą Loewensteina [16] w szkło 1 nie występują klaster typu  $3\text{Al}$ , gdyż tetraedry  $\text{AlO}_4$  łączą się wyłącznie z tetraedrami  $\text{SiO}_4$ , które z kolei mogą łączyć się także ze sobą. W szkło 2 stosunek ułamków molowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  jest 10-krotnie większy niż w szkło 1, co przy niewielkim udziale  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , wskazuje na obecność nadmiarowego Al w oktaedrach  $\text{AlO}_6$  [17].

Analizując skład chemiczny szkieł nie wolno pominąć zmiennej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  (tab.1). Jony  $\text{Fe}^{3+}$  występują w szkło głównie w koordynacji 4, chociaż przy stężeniu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powyżej 1%mol mogą występować również w koor-

dynacji 6 [18-19]. Dla zubożenia nadmiarowego ładunku ujemnego tetraedrów  $\text{Fe(III)O}_4$  wymagane jest włączenie dodatkowych jonów, co jednocześnie zapobiega redukcji jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ , które również tworzą tetraedry  $\text{Fe(II)O}_4$  [20-22]. W szkło 2 stabilizację tetraedrów  $\text{Fe(III)O}_4$ , w którym ilość jonów Na i K wystarcza jedynie na stabilizację tetraedrów  $\text{AlO}_4$ , zapewnia CaO [21-22]. Włączenie jonów Ca do struktury szkła wymaga dwóch tetraedrów  $\text{Fe(III)O}_4$  w celu zapewnienia kompensacji elektrycznej sieci. Ponieważ dwa tetraedry  $\text{Fe(III)O}_4$  nie mogą łączyć się ze sobą wspólnym atomem tlenu [22], jon Ca może stabilizować tylko jeden tetraedr  $\text{Fe(III)O}_4$ , dając w efekcie niemostrkowy atom tlenu. Mniejsza zawartość CaO w szkło 2 może sugerować obecność w jego sieci oktaedrów  $\text{Fe(III)O}_6$  (1,26-5,03% mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) lub też tworzenie się tetraedrów  $\text{Fe(II)O}_4$ .

Widma MIR szkła zestawiono na rys.2. Jak wiadomo, na widmie MIR szkła krzemionkowego ( $\nu\text{-SiO}_2$ ) widoczne są zasadniczo trzy pasma: ok.  $1100\text{ cm}^{-1}$  – asymetryczne drgania rozciągające  $\text{-Si-O-Si-}$ ,  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  – symetryczne drgania rozciągające  $\text{-Si-O-Si-}$  i ok.  $460\text{ cm}^{-1}$  – drgania zginające  $\text{-Si-O-Si-}$ . Identyczny układ pasm występuje na widmach szkła 1 i 2. Charakterystyczne jest jednak duże przesunięcie pasm związanych z asymetrycznym i symetrycznymi drganiami  $\text{-Si-O-Si-}$ , świadczące o obecności w tych szklach mostków  $\text{Si-O-Al}$  [23]. Na widmie MIR szkła 1 pasma te przesuwają się odpowiednio aż do  $1011\text{ cm}^{-1}$  i  $716\text{ cm}^{-1}$ , co pozwala przypuszczać, że w szkło 1 występuje więcej tetraedrów  $\text{AlO}_4$ . Biorąc pod uwagę, że szkło 2 zawiera więcej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , można sądzić, że znaczna część jonów Al w szkło 2 tworzy oktaedry  $\text{AlO}_6$ . Potwierdzeniem tego jest nieznaczne, ale wyraźnie widoczne przesunięcie przy ok.  $550\text{ cm}^{-1}$  na widmie MIR szkła 2 [24].



Rys. 2. Widma MIR próbek szkieł 1 i 2.

Wyniki badań aktywności puculanowej modelowych szkieł 1 i 2 oraz przemysłowego popiołu PPK zestawiono w tab.2. Zgodnie z normą ASTM C379-65 [25] określono w tych materiałach zawartość aktywnego  $\text{SiO}_2$  i aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które w środowisku wodnym wchodzi w reakcję z  $\text{Ca(OH)}_2$ . Liczne prace świadczą, że wyniki oznaczeń zawartości aktywnych tlenków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w puculanach wykazują dużą korelację z wynikami oznaczeń wytrzymałości spoiw z dodatkiem tych materiałów. Ilość aktywnego  $\text{SiO}_2$  w obu szklach jest zbliżona, natomiast ilość aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest o 40% większa w szkło 2, co prawdopodobnie ma ścisły związek ze strukturą tego szkła, a głównie ze zmienną koordynacją jonu Al. Jak wiadomo, energia wiązania Al-O w oktaedrach  $\text{AlO}_6$  jest o  $120\text{ kJ/mol}$  niższa niż w tetraedrach  $\text{AlO}_4$ , stąd jony Al w koordynacji 6 łatwiej przechodzą do roztworu.

Oczywiście nie można pominąć zmiennej zawartości jonów Na i K w szklach, które tworzą słabsze wiązania z tlenem niż jony szklotwórcze i jako pierwsze przechodzą ze szklistej otoczki popiołu do roztworu [24], zwiększając jego zasadowość, a w rezultacie intensywność reakcji pucolanowej. Oznaczona zgodnie z normą ASTM C593-06 [26] wytrzymałość zapraw wapiennych z tym samym dodatkiem szkła 1, szkła 2 lub przemysłowego popiołu lotnego jest nieco niższa od wymaganego minimum 4,1 MPa. Można jednak sądzić, że wytrzymałość zapraw będzie znacznie wyższa po 28 dniach („efekt pucolanowy”). Wskaźniki puculanowości badanych materiałów osiągają po 28 i 90 dniach minimum odpowiednio 75 i 85% zgodnie z normą PN-EN 450-1:2009 [27]. Po 90 dniach większy przyrost wartości wskaźników notuje się w przypadku zaprawy z dodatkiem szkła 2. Według literatury [1-3], jednym z czynników decydujących o reaktywności puculanu jest jej miałkość, a w szczególności zawartość frakcji <30  $\mu\text{m}$  [3]. Próbką szkła 2, mimo grubszego uziarnienia, osiąga lepsze właściwości puculanowe i korzystniej kształtuje wytrzymałość zaprawy wapiennej i cementowej, co można wiązać z innym składem chemicznym i strukturą tego szkła [5-8]. Przemysłowy popiół lotny PPK wykazuje puculanowość porównywalną do szkieł 1 i 2, mimo iż zawiera w swoim składzie tylko 70%mas składnika szklatego. Może to oznaczać, że nie tylko udział szkła, ale również jego właściwości są istotne z punktu widzenia oceny reaktywności chemicznej popiołu lotnego.

Tabela 2. Aktywność puculanowa modelowych szkieł popiołowych.

Parametr		Szkoło 1	Szkoło 2	Popiół PPK
Aktywny składnik chemiczny wg ASTM C379-65 [%mas.]	SiO <sub>2</sub>	10,56±0,11	9,96±0,14	9,22
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,56±0,08	4,99±0,08	5,43
	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,12±0,18	14,97±0,22	14,64
Wytrzymałość na ściskanie zaprawy wapiennej wg ASTM C593-06 [MPa]	7 dni (54°C)	2,05±0,16	2,18±0,16	2,05
	kolejne 21 dni (23°C)	3,44±0,14	3,62±0,20	3,65
Wskaźniki puculanowości wg PN-EN 450-1:2009 [%]	po 28 dniach	72,6	78,7	76,3
	po 90 dniach	75,8	81,2	78,7

Modelowe popioły otrzymano mieszając syntetyczne szkło, mullit i  $\beta$ -kwarc w proporcjach odpowiednio 70, 20 i 10%mas. [1,10]. Mullit otrzymano prażąc mieszaninę Al(OH)<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> w obecności domieszki MgO [11,12]. Jako źródło  $\beta$ -kwarcu zastosowano SiO<sub>2</sub>. Próbkę modelowych popiołów oznaczono jako P1 (szkło 1) i P2 (szkło 2). Obliczony skład chemiczny popiołów przedstawiono w tab.3. Modelowe popioły lotne spełniały wymagania chemiczne zawarte w normie PN-EN 450-1:2009.

Cementy do badań przygotowano w warunkach laboratoryjnych przez wymieszanie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R (oznaczonego jako CEM I) i modelowych popiołów P1 i P2 w ilości 20%mas. (oznaczonych odpowiednio jako CEM-20P1 i CEM-20P2). Badania przeprowadzono również dla cementu zawierającego 20%mas. przemysłowego popiołu krzemionkowego PPK (oznaczonego jako CEM I-20PPK).

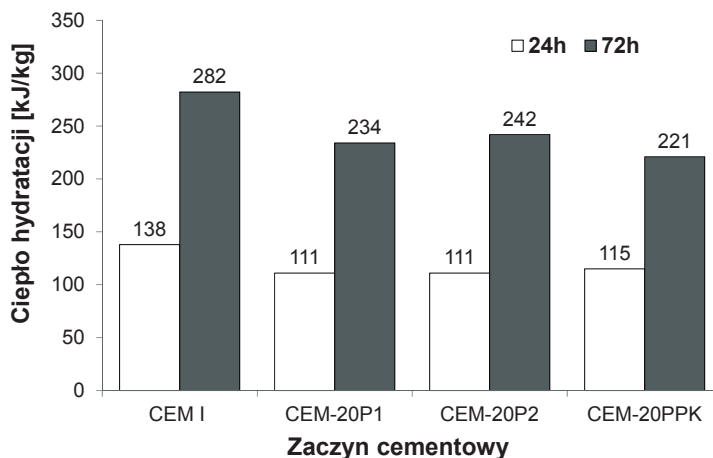
Tabela 3. Skład chemiczny w [%mas.] modelowych popiołów lotnych.

Składnik chemiczny	Popiół P1	Popiół P2	Popiół PPK
Str. prażenia	-	-	3,19
SiO <sub>2</sub>	57,06	54,29	53,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,84	34,23	28,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	0,22	6,28
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86,79	88,74	88,48
CaO	5,03	0,64	3,09
MgO	4,36	2,07	1,75
Na <sub>2</sub> O	1,81	1,20	0,41
K <sub>2</sub> O	2,01	7,34	2,57
SO <sub>3</sub>	-	-	0,51
parametr ASI (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+2CaO))	1,93	3,84	3,12

### 3. Badania właściwości zaczynów i zapraw cementowych

Proces hydratacji cementu określono analizując szybkość wydzielania ciepła hydratacji (metoda mikrokalometrii) i zmiany zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> w zaczynach (metoda termiczna DTA/TG). Przeprowadzono również badania wytrzymałości na ściskanie i mikrostruktury zapraw cementowych.

Badania mikrokalometryczne zaczynów wykazały, że modelowy popiół P1 wydłuża okres indukcji hydratacji względem CEM I, natomiast ten sam dodatek popiołu P2 powoduje jego skrócenie o 20 minut. Jak wiadomo, proces hydratacji popiołu rozpoczyna się od rozpuszczenia szkła i przechodzenia do roztworu, początkowo jonów Na i K, a następnie jonów Al i Si, które łącząc się z jonami Ca z hydratacji cementu, tworzą hydraty w postaci C-S-H i C-A-H. Szybkość reakcji pucolanowej wzrasta ze wzrostem pH roztworu. Wprowadzenie do składu cementu popiołów zmniejsza wartość pH zaczynu, co jest „efektem rozcieńczenia” i mniejszej zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> w spoiwie. Ze względu na większy udział alkaliów w popiele P1, można przypuszczać, że zaczyn CEM-20P1 będzie wykazywał większą zasadowość, a proces hydratacji będzie przebiegał z większą intensywnością. Jednak krótszy okres indukcji obserwuje się dla CEM-20P2. Ze względu na większą ilość aktywnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modelowy popiół P2 wiąże większą ilość jonów Ca w reakcji pucolanowej, co wymusza wzrost stopnia przereagowania alitu, zwłaszcza po okresie indukcyjnym. Wartości ciepła hydratacji zaczynów zestawiono na rys.3. Biorąc pod uwagę „efekt rozcieńczenia”, ciepło hydratacji próbek CEM-20P1 i CEM-20P2 powinno wynosić 110 kJ/kg po 24h i 225 kJ/kg po 72h. Wyniki wskazują, że już po 72h ciepło hydratacji zaczynów CEM-20P1 i CEM-20P2 jest wyższe niż to wynika z „efektu rozcieńczenia”, przy czym różnica wynosi odpowiednio 17 i 14%. Niższe ciepło hydratacji cementu CEM-20P2, o 22% względem CEM-20P1, wskazuje na szybszy i intensywniejszy przebieg reakcji pucolanowej z udziałem popiołu P2. Po 72h ciepło hydratacji zaczynu CEM-PPK wynosi 221 kJ/kg, co należy tłumaczyć wyłącznie „rozcieńczeniem” cementu w spoiwie (brak „efektu pucolanowego” od przemysłowego popiołu PPK).



Rys. 3. Ciepło hydratacji zaczynów cementowych ( $w/c=0,5$ ) po 24 i 72h hydratacji.

Wyniki oznaczeń zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  w zaczynach podano w tab.4. Początkowo spadek ilości  $\text{Ca(OH)}_2$  wynika z „rozcieńczenia” cementu, lecz w miarę upływu czasu zaznacza się wpływ „efektu pucolanowego”. Po 2 dniach, ilość portlandytu w zaczynie CEM-20P1 jest o 20% mniejsza niż w próbce CEM I, natomiast w przypadku CEM-20P2 wielkość spadku wynosi 23% (początek reakcji pucolanowej). Po 28 dniach spadek ilości  $\text{Ca(OH)}_2$  w CEM-20P1 wynosi 22%, natomiast w CEM-20P2 wzrasta do 26%, co potwierdza lepsze właściwości pucolanowe popiołu P2. Biorąc pod uwagę, że ilość aktywnego  $\text{SiO}_2$  w modelowych popiołach P1 i P2 jest porównywalna, można przypuszczać, że ilość żelu C-S-H powstającego w reakcji pucolanowej w zaczynach CEM-20P1 i CEM-20P2 będzie również zbliżona. Większy spadek ilości  $\text{Ca(OH)}_2$  w CEM-20P2 należy wiązać ze zmiennym składem chemicznym szkła w popiele P2, a przede wszystkim z występowaniem jonów Al w koordynacji 4 i 6 w sieci przestrzennej szkła 2. Jony Al w pozycji oktaedrycznej tworzą słabsze wiązanie Al-O niż w pozycji tetraedrycznej, dlatego łatwiej przechodzą do roztworu, co przekłada się na wzrost intensywności reakcji pucolanowej z udziałem popiołu P2. Po 90 dniach ilość  $\text{Ca(OH)}_2$  w próbkach CEM-20P1 i CEM-20P2 jest zbliżona i o 35% mniejsza niż w CEM I, co oznacza, że pomiędzy 28 i 90 dniem większy wpływ na szybkość reakcji pucolanowej mają jony Al w koordynacji 4 w szkłe popiołowym, których udział jest największy w przypadku popiołu P1. Wprowadzenie do składu cementu tej samej ilości przemysłowego popiołu PPK powoduje najmniejszy spadek ilości portlandytu w zaczynie. Po 2 i 28 dniach ilość  $\text{Ca(OH)}_2$  w próbce CEM-20PPK jest większa niż w próbce CEM-20P1 odpowiednio o 2 i 4%, co wiąże się bezpośrednio z mniejszym udziałem szkłotwórczego jonu Al w szkłe popiołu PPK, co sugeruje wyraźnie mniejszą zawartość tlenków  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  (tab.3). Względem próbki CEM-20P2 wzrost ilości  $\text{Ca(OH)}_2$  w zaczynie CEM-20PPK wynosi 5% po 2 dniach i 9% po 28 dniach, co przypuszczalnie można tłumaczyć mniejszym udziałem jonów Al w koordynacji 6 w szkłe popiołu PPK. Pomiedzy 28 i 90 dniem spadek zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  w CEM-20PPK wynosi 6%, w CEM-20P1 – 7%, natomiast w CEM-20P2 – tylko 3%, co przypuszczalnie wiąże się ze zmiennym udziałem tetraedrów  $\text{AlO}_4$  w sieci przestrzennej szkła popiołów, tj. największym w popiele P1, a najmniejszym w popiele P2.

Tabela 4. Zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w [%mas.] w zaczynach cementowych (analiza DTA/TG).

Próbka	2 dni	28 dni	90 dni
CEM I	11,32	16,83	18,52
CEM-20P1	8,98	13,10	12,18
CEM-20P2	8,72	12,47	12,03
CEM-20PPK	9,12	13,63	12,75

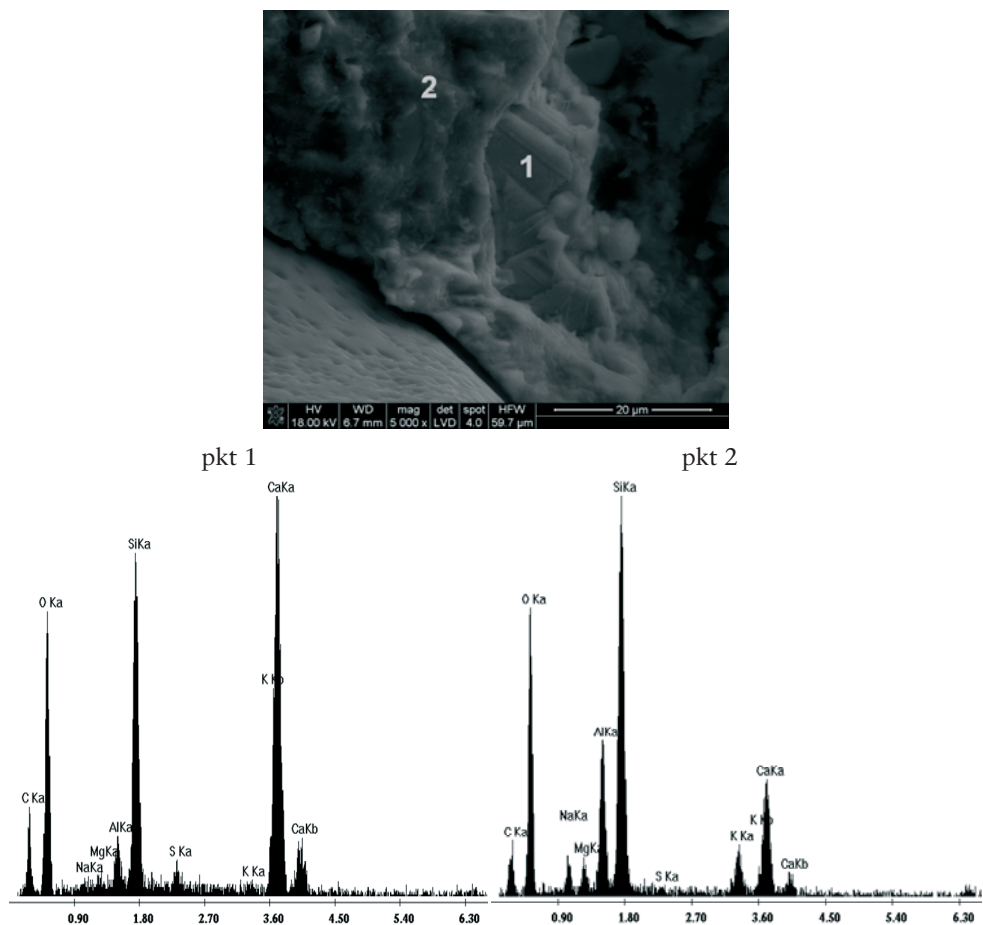
Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zapraw, zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006 [28], zestawiono w tab.5. Wytrzymałość 2-dniowa zapraw CEM-20P1 i CEM-20P2 jest o 40-42% niższa niż próbki kontrolnej. Wytrzymałość 28-dniowa tych zapraw jest wciąż niższa niż CEM I, jednak różnica wynosi 19% dla CEM-20P1 i 15% dla CEM-20P2. Osiągnięcie przez próbkę CEM-20P2 normowej wytrzymałości wyższej niż to wynika z „efektu rozcieńczenia”, przy różnicy ok. 21% względem CEM-20P1, jest efektem większej reaktywności pucolanowej modelowego popiołu P2, wynikającej prawdopodobnie z obecności oktaedrów  $\text{AlO}_6$  w strukturze szkła 2. Pomiedzy 28 a 90 dniem przyrost wytrzymałości zaprawy CEM I wynosi tylko 3%, natomiast zapraw CEM-20P1 i CEM-20P2 – odpowiednio 22 i 19% („efekt pucolanowy”). Korzystniejsze cechy wytrzymałościowe CEM-20P2 zapewnia większa szczelność mikrostruktury, będąca wynikiem tworzenia się większej ilości produktów reakcji pucolanowej, zwłaszcza uwodnionych glinianów i glinokrzemianów wapnia. Mimo iż, zaprawy z dodatkiem modelowych popiołów P1 i P2 zawierają w swoim składzie tylko 80%mas. cementu CEM I, ich wytrzymałość 90-dniowa jest większa niż to wynika z „efektu rozcieńczenia”, a różnica wynosi 19% (CEM-20P1) i 23% (CEM-20P2). Według normy PN-EN 197-1:2012 [29], dodatek 20%mas. modelowego popiołu P2 pozwala uzyskać cement CEM II/A-V klasy 42,5, jednak o normalnej wytrzymałości wczesnej. Dodatek 20%mas. modelowego popiołu P1 i przemysłowego popiołu PPK daje cement CEM II/A-V 32,5R. Biorąc pod uwagę większy udział tetraedrów  $\text{AlO}_4$  w szkłe popiołu P1, można przypuszczać, że wytrzymałość 180-dniowa próbki CEM-20P1 będzie większa niż CEM-20P2.

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie w [MPa] normowych zapraw cementowych (wg PN-EN 196-1:2006).

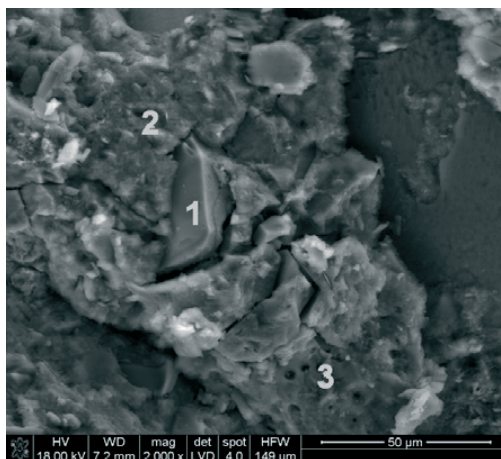
Próbka	2 dni	28 dni	90 dni
CEM I	30,9±0,17	54,3±0,44	56,2±1,01
CEM I-20P1	17,0±0,24	43,8±0,59	53,6±0,55
CEM I-20P2	18,1±0,21	46,3±0,50	55,3±1,00
CEM I-20PPK	15,6±0,97	42,5±1,36	49,1±1,01

Wybrane zdjęcia mikrostruktury zaczynów pokazano na rys.4-5. Dominującym produktem hydratacji jest C-S-H. Po 90 dniach w zaczynie CEM-20P2 pojawiają się uwodnione glinokrzemiany wapnia, prawdopodobnie hydrogranaty, które w przypadku cementów z dodatkiem przemysłowych popiołów lotnych krzemionkowych pojawiają się dopiero po ok. 180 dniach. Na zdjęciach widoczna jest amorficzna faza glinokrzemianowa, pochodząca głównie od syntetycznego szkła.

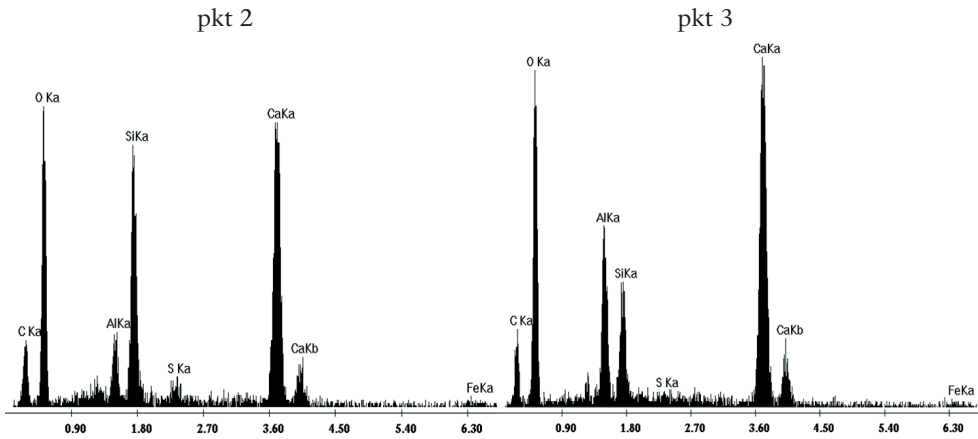




Rys. 4. Kawałek szkła (pkt 1) oraz amorficzny C-S-H o stosunku C/S~1,3 (pkt 2) w zaczynie CEM I-20P1 po 90 dniach. SEM/EDS (5000x).



Rys. 5. Kawałek szkła (pk1), amorficznym C-S-H o stosunku C/S~1,0 (pkt 2) i prawdopodobnie hydrogranat w zaczynie CEMI-20P2 po 90 dniach. SEM/EDS (2000x).



Rys. 5cd. Kawałek szkła (pk1), amorficznym C-S-H o stosunku C/S-1,0 (pkt 2) i prawdopodobnie hydrogranat w zaczynie CEMI-20P2 po 90 dniach. SEM/EDS (2000x).

## 5. Wnioski

1. Szkło o większej wartości stosunku  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$  zawiera więcej oktaedrów  $\text{AlO}_6$  w więźbie szkła, z równoczesnym spadkiem udziału tetraedrów  $\text{AlO}_4$ .
2. Ze względu na niższą wytrzymałość wiązania Al-O w oktaedrach  $\text{AlO}_6$ , jony Al w koordynacji 6 w sieci przestrzennej szkła łatwiej przechodzą do roztworu niż jony Al. w koordynacji 4, co zwiększa intensywność reakcji pucolanowej.
3. Obecność oktaedrów  $\text{AlO}_6$  zwiększa reaktywność szkła (większa zawartość aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), co korzystnie kształtuje wytrzymałość zaprawy cementowej i wapiennej.
4. Cement z dodatkiem popiołu, którego strukturę szkła tworzą obok tetraedrów  $\text{AlO}_4$  również oktaedry  $\text{AlO}_6$ , wykazuje większe ciepło hydratacji.
5. Dodatek 20%mas. popiołu zawierającego 70%mas. szkła, daje cement CEM II/A-V 32,5R (jony Al w formie  $\text{AlO}_4$ ) lub CEM II/A-V 42,5N (jony Al w formie  $\text{AlO}_4$  i  $\text{AlO}_6$ ).

*Temat zrealizowano w ramach projektu Nr N N506 299139, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych (KBN).*

## Literatura

- [1] Lee S.H., Sakai E., Diamon M., Bang W.K. Cem Conc Res. 29 (1999) 1791.
- [2] Małolepszy J., Tkaczewska E. V Konf. PTCer, Zakopane 2005, s.1143.
- [3] Tkaczewska E. Drogi i Mosty, Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa 2008, Nr 4, s.47.
- [4] Bumrongjaroen W., Swatekititham S., Livingston R.A., Schweitzer J. 9<sup>th</sup> CANMET/ACI Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Warszawa 2007, s.267.

- 
- [5] Tkaczewska E., Małolepszy J. Cement Wapno Beton 3(2009) 148.
- [6] Małolepszy J., Tkaczewska E. 53 Konf. Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, Krynica 2007, s.119.
- [7] Małolepszy J., Tkaczewska E. 54 Konf. Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, Krynica 2008, s.411.
- [8] Tkaczewska E., Sitarz M. VI Konf. Naukowo-Techniczna MATBUD'2011, Kraków 2011, s.411.
- [9] Tkaczewska E. 13<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement, Madrid 2011, s.295.
- [10] Tkaczewska E., Sitarz M. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B 54 (2013) 89.
- [11] Ward C.R., French D. w: Characteristics of Australian Fly ashes (eds. Ward C.R., Franch D.), Technical Note 21, Co-operative Research Centre for Coal Sustainable Development, QCAT Technology Transfer Centre, Technology Court, Pullenvale 2003, s.1.
- [12] Dong Y., Hampshire S., Zhou J., Ji Z., Wang J., Meng G. J Eur Ceram Soc 31 (2011) 687.
- [13] Montanaro L., Perrot Ch., Esnouf C., Thollet G., Fantozzi G., Negro A. J Am Ceram Soc 83 (2000) 189.
- [14] Shao Y., Lefort T., Moras S. Rodriguez D. Cem Conc Res 30 (2000) 91.
- [15] Engelhardt G., Nofz M., Forkel K., Wihsmann F.G., Magi M., Samoson A., Lippmann E. Phys Chem Glasses 26 (1985) 157.
- [16] Lacey E.D. Phys Chem Glasses 4 (1963) 234.
- [17] Lowenstein W. Am. Minerol. 39 (1954) 92.
- [18] Day D.E., Rindone G.E. J Am Ceram Soc 45(1962) 489, 496, 579.
- [19] Rüssel C. Glastechn. Ber. 66 (1993) 93.
- [20] Rüssel C. Glastechn. Ber. 66 (1993) 68.
- [21] Gerlach S., Claußen O., Rüssel C. J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 75.
- [22] Wiedenroth A., Rüssel C. J. Non-Cryst. Solids 290 (2001) 41.
- [23] Wiedenroth A., Rüssel C. J. Non-Cryst. Solids 320 (2003) 238.
- [24] Tarte P. SpectrochimActa 23A (1967) 2127.
- [25] ASTM C379-65. *Specification for Fly Ash for Use as a Pozzolanic Material with Lime*. American Society for Testing and Materials (Withdrawn 1966).
- [26] ASTM C593-06. *Standard Specification for Fly Ash and Other Pozzolans for Use With Lime*. American Society for Testing and Materials.
- [27] PN-EN 450-1:2009. *Popiół lotny do betonu – Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności*.
- [28] PN-EN 196-1:2006. *Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*.
- [29] PN-EN 197-1:2012. *Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*.

# Influence of fly ashes with different glassy phase structure on properties of cement pastes and mortars

Ewelina Tkaczewska

*Department of Building Material Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, e-mail: tkaczews@agh.edu.pl*

**Abstract:** Work analyzes relationship between fly ash pozzolanic activity and structure of its glass component. Model silica fly ashes are prepared by mixing synthetic glass, synthetic mullite and  $\text{SiO}_2$ . Chemical composition of glasses was based on value of parameter ASI, defined as ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$ . Glass structure was built main by tetrahedra  $\text{SiO}_4$ . In glass of parameter  $\text{ASI}<1$ , Al ions occur only in tetrahedra  $\text{AlO}_4$ , but in glass of parameter  $\text{ASI}>1$ , additionally in octahedra  $\text{AlO}_6$ . It was found that glass containing in its structure Al ion in coordination 4 and 6 shows greater reactivity – more active  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , higher pozzolanic indexes and positive effect on lime mortar strength. Cement with addition of ash containing glass of higher value of ASI has higher hydration heat and higher compressive strength. Using 20wt% of ashes it is possible to obtain cement CEM II/A-V, class 32.5R (Al ion in  $\text{AlO}_4$ ) or class 42.5N (Al ion in  $\text{AlO}_4$  and  $\text{AlO}_6$ )

**Keywords:** glass, cement, hydration heat, compressive strength, microstructure.