

## Wpływ stosunku $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ na reaktywność syntetycznego szkła popiołowego i właściwości mechaniczne zaprawy z dodatkiem tego popiołu lotnego

## Influence of $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ ratio on reactivity of synthetic fly ash glass and the mechanical properties of this fly ash cement mortar

### 1. Wprowadzenie

Popiół lotny jest materiałem odpadowym stosowanym jako składnik cementu zgodnie z normą PN-EN 197-1. Dane literaturowe pokazują, że właściwości popiołu zależą od jego składu chemicznego, składu fazowego i uziarnienia (1–6). Istnieje ograniczona liczba prac analizujących wpływ składu chemicznego szkła i jego rodzaju na reaktywność pucolanową popiołu lotnego, a w konsekwencji na wytrzymałość mieszanek cementowych (7–11).

Jak wiadomo, tlenkiem szkłotwórczym w popiołach lotnych jest  $SiO_2$ , a pośrednim  $Al_2O_3$ . Wiązkę szkła tworzą tetraedry  $[SiO_4]^{4-}$  połączone ze sobą tlenami mostkowymi Si-O-Si. Inne tlenki, przede wszystkim metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, modyfikują właściwości szkła, rozrywając mostki tlenowe Si-O-Si i neutralizują nadmiarowy ładunek ujemny, na przykład Si-O-K i Si-O-Na. Im większa zawartość niemostkowych atomów tlenu, tym mniejszy stopień polimeryzacji anionów  $[SiO_4]^{4-}$  w wiązce szkła (12–16). Ponieważ wiązanie jonów modyfikatorów z jonem tlenu jest słabsze, jony modyfikatory jako pierwsze przechodzą ze szklistej otoczki popiołu do roztworu i od nich rozpoczyna się proces rozpuszczania szkła w wodzie. Najłatwiej z wodą reagują te jony, które mają największą liczbę koordynacyjną, a więc najmniejszą wytrzymałość wiązania M-O.

Właściwości amfoteryczne jonu  $Al^{3+}$  pozwalają mu odgrywać rolę szkłotwórczą, jeżeli występuje w koordynacji 4, i jonu modyfikatora w koordynacji 6. O udziale jonu glinu w jednej lub drugiej koordynacji decyduje zawartość jonów zasadowych w szkło, głównie sodu i potasu (14-17). Badania Bumrongjaroena i in. (10) oraz Gołka i in. (18) pokazują, że o roli jonów glinu w szkło decyduje współczynnik nasycenia glinu [WNG], określony stosunkiem  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ . Ponieważ wiązanie Al-O w oktaedrach  $[AlO_6]^9-$  jest słabsze niż w tetraedrach  $[AlO_4]^5-$ , wzrost udziału jonów glinu w pozycji oktaedrycznej zwiększa aktywność chemiczną szkła.

### 1. Introduction

The fly ash is a waste used as a supplementary material for cement production according to standard PN-EN 197-1. The literature shows that fly ash properties depend on its chemical composition, phase composition and fineness (1–6). There are limited number of papers analysing the influence of glass chemical composition and its type on the pozzolanic reactivity of fly ash and, in the consequence, on the compressive strength of fly ash cement blends (7–11).

As it is known, the glass in the fly ashes are formed principally of  $SiO_2$  and additionally  $Al_2O_3$ . The glass network is mostly composed of tetrahedra  $[SiO_4]^{4-}$  connected with bridging oxygen bond Si-O-Si. Other oxides, mainly alkali metals and alkaline earth metals, modify the properties of glass by breaking the Si-O-Si bonds and neutralizing the negative charge, for example by the Si-O-K and Si-O-Na replacement. The higher content of unbridged oxygen atoms, the higher are the content of  $[SiO_4]^{4-}$  units in the glass network (12–16). Because the bond of the modifying ions with the oxygen is weaker, these ions are first reacting from the glass surface of fly ash, and this starts the process of glass dissolution in water. The ions with the highest coordination number, hence the lowest M-O bond strength, are first reacting with water.

Due to the amphoteric properties the aluminium ions they play in glass network the role of formers, if their coordination number is 4 and as glass network modifiers, with coordination number 6. The content of aluminium in each of these coordinations is determined by the content of basic ions in the glass, sodium and potassium mainly (14-17). The studies (10, 18) have shown that the function of the aluminium ions in the glass depends on the aluminum saturation index (parameter ASI), defined as a ratio  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ . In the glass with parameter ASI less than 1, the aluminum ions play the role of glass forming ions – the aluminosilicate glass. If this parameter is greater than 1, aluminium

Do badań przygotowano syntetyczne szkła glinokrzemiano-we, o składzie chemicznym zbliżonym do szkieł w przemysłowych popiołach lotnych. Szkła te miały zmienny stosunek  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ , mniejszy lub większy od 1, co miało decydować o liczbie koordynacyjnej glinu.

Celem badań było określenie, jak wartość stosunku  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$  wpływa na reaktywność chemiczną szkła popiołowego i w rezultacie na wytrzymałość na ściskanie cementu z dodatkiem tego popiołu. Próbkę syntetycznych popiołów lotnych przygotowano dodając do syntetycznych szkieł syntetyczny mullit i  $SiO_2$ , jako odczynnik chemiczny cz.d.a.

## 2. Synteza szkieł popiołowych

Próbki szkieł glinokrzemianowych przygotowano w warunkach laboratoryjnych. Ich skład chemiczny odpowiadał składowi szkła w przemysłowych popiołach lotnych (1, 14, 18-22). Założono, że podstawowym tlenkiem szkłotwórczym w szklach będzie  $SiO_2$ , natomiast pośrednim  $Al_2O_3$ . Co więcej, glin będzie pełnił rolę składnika szkłotwórczego w koordynacji 4 lub dodatkowo modyfikatora więźby w koordynacji 6. O udziale glinu w każdej z tych koordynacji będzie decydował stosunek WNG. W szkłe, w którym ten stosunek jest mniejszy od 1, jony glinu występują wyłącznie w koordynacji 4, natomiast w przypadku tego stosunku większego od 1 – jony glinu mają się również koordynację 6. Składy chemiczne szkieł podano w tablicy 1.

Zastosowane do syntezy szkieł tlenki i węglany były odczynnikiem cz.d.a.:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgO$  i  $Fe_2O_3$ . Składniki te mieszano przez 24 godziny w młynku z kulkami gumowymi, a następnie topiono w temperaturze  $1500^\circ C$ , w przypadku szkieł No-1 i No-2, a w  $1600^\circ C$  szkła No-3 i No-4. Czas wygrzewania stopów w temperaturze maksymalnej wynosił 1 godzinę. Stopy gwałtownie chłodzono w wodzie, w temperaturze  $25^\circ C$ . Otrzymane szkła ucierano wstępnie w moździerzu agatowym do średnicy ziaren około 1 mm, a następnie mielono w młynku z kulkami cyrkonowymi do powierzchni właściwej  $4200\text{ cm}^2/g$ , według Blaine'a. Oznaczano również rozkład ziarnowy tych szkieł: zawartość ziaren mniejszych od  $45\ \mu m$  we wszystkich szklach była porównywalna i zawierała się w przedziale 83–88%.

Szkła zawierały porównywalną ilość  $SiO_2$ , wynoszącą 53-57%, natomiast udział  $Al_2O_3$  zmieniał się w szerokim zakresie, od 18,4% w szkłe No-1 do 20%, a nawet do 30%, odpowiednio w szklach No-3 i No-4 (tablica 1). Tak duża zawartość  $Al_2O_3$  w szklach No-3 i No-4 była nietypowa dla popiołów lotnych. Jednak tak duża zmienność zawartości  $Al_2O_3$  była niezbędna w celu uzyskania dużych różnic stosunków WNG. Dla szkła No-1 stosunek ten wynosił 0,77, co pozwala przypuszczać, że w tym szkłe glin będzie pełnił głównie rolę szkłotwórczą. W przypadku szkieł No-2, No-3 i No-4 stosunek ten jest większy od 1, wynosi odpowiednio 1,72, 2,52 i 4,05, co oznacza, że w tych szklach glin będzie odgrywał nie tylko rolę szkłotwórczą, ale także modyfikatora. Największy stosunek WNG w szkłe No-4 wskazuje na największy udział oktaedró-

ions play also the role of modifiers – the aluminium-aluminosilicate glass. Because the Al-O bond energy in octahedra  $[AlO_6]^{9-}$  is lower than that in tetrahedra  $[AlO_4]^{5-}$ , the increased content of aluminium ions in octahedral coordination in the glass network will increase the glass reactivity.

In the presented paper, the aluminosilicate glasses of chemical composition corresponding to the industrial fly ashes, were synthesized. The glasses were prepared using variable  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$  ratio, below or above 1, to modify the coordination number of aluminium ions in the network of these glasses.

The aim of the research was to investigate the influence of  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$  ratio of synthetic fly ash glass on its chemical reactivity and its effect on the compressive strength of laboratory prepared fly ash cements. The synthetic fly ashes were prepared by mixing synthetic glasses with synthetic mullite and  $SiO_2$ , added as a pure chemical reagent.

## 2. Preparation of synthetic glass samples

In the experiment, the aluminosilicate glasses of chemical composition compared to that of glass contained in the industrial siliceous fly ashes (1,14,18-22) were synthesized in the laboratory. The main premise of the research was that the main glass-forming oxides in synthetic glasses will be  $SiO_2$  and intermediate –  $Al_2O_3$ . Moreover, the aluminium ions will be playing the role of glass forming component, if they will have the coordination 4 in the glass network and modifying ions in coordination number 6. The content of aluminium ions in each of this coordination will be determined by the value of ratio  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$  (10). In the glass with this ratio value below 1, the aluminium ions are located in coordination 4, but in the glass with this ratio value greater than 1 – the aluminium ions are additionally occurred in coordination 6. The chemical compositions of examined glasses are presented in Table 1.

The raw materials used for the preparation of the glasses were high purity chemical reagents:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgO$  and  $Fe_2O_3$ . The required quantity of each reagent was calculated based on its loss on ignition, which was determined by heating material up to  $1100^\circ C$ . The each mix of reagents was mixed for 24 hours in a rubber ball mill, and then was melted at  $1500^\circ C$  [glasses No-1 and No-2] and  $1600^\circ C$  [glasses No-3 and No-4]. To ensure the homogeneous melting, the heating time at the maximum temperature was 1 hour. The melts were rapidly cooled by water cooling at  $25^\circ C$ , to create the glasses. The obtained glasses were initially ground in an agate mortar to a size of approximately 1 mm, and then ground in a mill equipped with zirconia balls to the Blaine's surface of about  $4200\text{ cm}^2/g$ . The grain size distribution of these glasses was also controlled: the content of grains below  $45\ \mu m$  in all glasses was comparable and was in the range of 83-88%.

The glasses show comparable content of  $SiO_2$ , in the range of 53-57%, whereas the content of  $Al_2O_3$  was changed in the wide range,

[AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>, w tym szkło. Biorąc pod uwagę małą zawartość sodu i potasu w szkło No-4, można przypuszczać, że udział jonów glinu w koordynacji 4 będzie w tym szkło najmniejszy.

Udział alkaliów w syntetycznych szklach zmienia się w bardzo szerokim zakresie (tablica 1). W przypadku szkła No-1 zawartość sodu i potasu, wyrażona jako ekwiwalent sodowy Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>, wynosi 9,24% i znacznie przekracza dopuszczalny poziom 5%, zgodnie z normą PN-EN 450-1. Tak duży udział Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O w szkło No-1 jest poza zakresem spotykanym w przemysłowych popiołach lotnych, jednak zastosowano go w celu zbadania wpływu WNG na reaktywność szkieł. W szklach No-1, No-2 i No-3, Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> wynosi odpowiednio 4,30%, 1,39% i 0,89%.

Jak wynika z tablicy 1, szkła No-1 i No-2 mają zbliżony stosunek CaO/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), który wynosi odpowiednio 0,55 i 0,47 i jest wyraźnie mniejszy niż dla szkieł No-3 i No-4, o wartościach odpowiednio 1,68 i 2,58. To może wpłynąć na większą rozpuszczalność szkieł No-1 i No-2 w roztworze wodorotlenku wapnia (23).

Wskaźniki potencjału pucolanowego szkieł, który definiowany jest stosunkiem 10K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21), zmieniają się w zakresie od 3,95% - szkło No-1 do 0,31% - szkło No-4 [tablica 1]. Jak wiadomo, wskaźnik ten uwzględnia możliwość wiązania jonów Ca<sup>2+</sup> w reakcji pucolanowej oraz wpływ reakcji pucolanowej na wzrost wytrzymałości zaprawy, po dłuższym czasie. W przypadku szkieł No-1 i No-2 wskaźnik potencjału pucolanowego jest większy od 1, co wskazuje na dużą reaktywność pucolanową obu tych szkieł (21). Ponieważ wytrzymałość wiązania pomiędzy jonem modyfikatora, zwłaszcza z jonem potasu, a tlenem jest słabsza, jony modyfikatorów jako pierwsze przechodzą z powierzchni szkła do roztworu i od nich rozpoczyna się proces rozpuszczania szkła w wodzie. Po nich do roztworu przechodzą jony Si<sup>4+</sup> i Al<sup>3+</sup>. Im wyższy jest udział jonów Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> w szkło, tym większa jest zasadowość roztworu, a w konsekwencji szybciej zachodzi reakcja pucolanowa. Należy jednak wziąć pod uwagę, że stosunek 10K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie obejmuje procentowego udziału jonów glinu w koordynacji tetraedrycznej i oktaedrycznej, w więźbie szkła. Ponieważ stosunek 10K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w szklach No-3 and No-4 wynosi odpowiednio 0,66% i 0,33%, szkła te powinny wykazywać bardzo małą reaktywność (24), co nie jest zgodne z ich przypuszczalną dużą reaktywnością, wynikającą z dużego stosunku WNG. Brak zgodności tych dwóch czynników może wynikać z braku we wskaźniku potencjału pucolanowego koordynacji, w jakiej występują jony glinu, w więźbie szkła.

### 3. Rentgenograficzne badania szkieł

Amorficzność syntetycznych szkieł potwierdzono rentgenograficznie (rysunek 1). Pomiar objęły próbki szkieł No-1, No-2 i No-4, a badania przeprowadzono na aparacie X'Pert Pro MD, firmy Philips. Zastosowano monochromator Ge(111) i promieniowanie Cu K $\alpha$ . Stosowano metodę Bragg–Brentano, a krok wynosił 0,008° w zakresie 10-60°2 $\theta$ .

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY PRÓBEK SYNTETYCZNYCH SZKIEŁ  
THE CHEMICAL COMPOSITION OF SYNTHETIC GLASSES

Składnik / Component	No-1	No-2	No-3	No-4
SiO <sub>2</sub>	57.0	56.0	57.1	53.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	18.4	20.9	30.0
CaO	6.5	2.6	3.2	3.1
Na <sub>2</sub> O	4.3	2.0	0.4	0.3
K <sub>2</sub> O	7.5	3.5	1.5	0.9
Na <sub>2</sub> O <sub>e</sub>	9.24	4.30	1.39	0.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	5.7	17.5	16.9	11.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+2CaO)	0.77	1.72	2.52	4.05
CaO/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	0.55	0.47	1.68	2.58
10K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	1.90	0.66	0.31

from 18.4% in glass No-1 to 20% and even 30% respectively in glass No-3 and No-4 [Table 1]. Such a high concentration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the glasses No-3 and No-4 is outside of the range of typical fly ashes. The wide range of variability of aluminium oxide was necessary to vary value of parameter ASI of examined glasses. In the case of glass No-1 the parameter ASI was 0.77 which allowed to assume that aluminium will be the glass forming component only = aluminosilicate glass. For glasses No-2, No-3 and No-4 this parameter is higher than 1 and equal to 1.72, 2.52 and 4.05 respectively, which means that in the case of these glasses the aluminium should be not only glass forming component, but also the modifier in aluminosilicate glasses. The highest ASI value for glass No-4 suggests the largest share of octahedra [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> in this glass. Considering the very low content of alkali oxides in the glass No-4, it can be concluded that the share of tetrahedra [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> in this glass will be the lowest, among all examined glasses.

The concentration of alkali oxides in examined glasses was changing in a very wide range. For glass No-1, the alkali oxides content, expressed as sodium oxide equivalent Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>, is 9.24% [Table 1] and much exceeds permissible level of 5%, in accordance with standard PN-EN 450-1. Such high sodium and potassium content, is uncommon in the fly ash glasses. These concentration of Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O is outside of the range for normal fly ashes, but the content of these oxides is pushing the boundaries of composition beyond actually fly ashes, in order to more clearly present the effect of ASI, even if these values are not found in practice. For glasses No-1, No-2 and No-3, the Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> value is respectively 4.30%, 1.39% and 0.89% [Table 1].

As it is shown in Table 1, for glasses No-1 and No-2 the ratio CaO/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) is comparable, equal to 0.55 and 0.47 respectively, and clearly lower than in the glasses No-3 and No-4, equal 1.68 and 2.58 respectively. This may indicate that glasses No-1 and No-2 will exhibit higher solubility in the calcium hydroxide solution (23).

The pozzolanic factors of examined glasses, expressed as 10K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio (24), are changing from 3.95% for glass No-1 to

Na dyfraktogramach szkieł nie stwierdzono żadnych refleksów – rysunek 1. Widoczne podniesienie tła na dyfraktogramach w zakresie kątów  $2\theta$  18-35° potwierdza amorficzność badanych szkieł.

#### 4. Więźba w syntetycznych szklach

Do badań więzby syntetycznych szkieł zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni (IR) i metodę magnetycznego rezonansu jądrowego (MAS-NMR).

Pomiary IR szkieł wykonano spektrometrem FTS-60 firmy BIO-RAD: liczba skanów 256, technika transmisyjna: pastylki z KBr, zakres liczb falowych: 400-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Widma IR szkieł pokazano na rysunku 2. Dla porównania dołączono również widmo IR szkła krzemionkowego ( $\nu\text{-SiO}_2$ ) (19).

Na widmie IR szkła krzemionkowego [rysunek 2] widoczne są następujące pasma absorpcyjne: około 1100  $\text{cm}^{-1}$  – związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O(Si), w zakresie 800-600  $\text{cm}^{-1}$  – związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Si i około 460  $\text{cm}^{-1}$  – związane z drganiami zginającymi O-Si-O (20). Identyfikacyjny układ pasm absorpcyjnych występuje na widmach IR szkieł No-1 i No-2. Charakterystyczne jest jednak wyraźne przesunięcie pasma o największej intensywności na widmach szkieł w kierunku niższych częstotliwości do 1030-1010  $\text{cm}^{-1}$ . Również położenie pasma związanego z drganiami symetrycznymi Si-O-Si ulega przesunięciu z 797  $\text{cm}^{-1}$  do 720-715  $\text{cm}^{-1}$ . Świadczy to o podstawieniu jonu krzemu przez jon glinu w tetraedrze, czyli występowanie w więźbie szkła tetraedrów  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  według Siarza i in.(18). W przypadku szkła No-1, zmiana położenia tych pasm jest znaczna, aż do 1018  $\text{cm}^{-1}$  i 718  $\text{cm}^{-1}$ , co wskazuje, że w tym szkłe jest najwięcej jonów glinu w koordynacji tetraedrycznej. W przypadku szkła No-2, te same pasma odpowiednio występują przy 1033  $\text{cm}^{-1}$  i 732  $\text{cm}^{-1}$ . Zatem jest bardzo prawdopodobne, że w szkłe No-2 obok jonów glinu w koordynacji tetraedrycznej mogą występować również jony glinu w koordynacji oktaedrycznej. Potwierdza to nieznaczne i słabo widoczne przegięcie przy około 550  $\text{cm}^{-1}$ . Jak potwierdza Tarte (22) oraz Taylor z Brownem (25), pasmo przy około 560  $\text{cm}^{-1}$  wykazuje występowanie oktaedrów  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  w więźbie szkieł, zawierających jony glinu.

Na widmie szkieł No-3 i No-4 (rysunek 2), główne pasmo, pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających Si-O(Si), w mniejszym stopniu zmienia swoje położenie w kierunku niższych częstotliwości, niż na widmie IR szkieł No-1 i No-2. Również niewielkiej zmianie ulega położenie pasma od symetrycznych drgań rozciągających Si-O-Si. Wskazuje to na większy udział jonów glinu w koordynacji tetraedrycznej w tych szklach, a tym samym większy jest stopień polimeryzacji anionów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (19, 23). Na widmie szkła No-3, pasmo związane z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami rozciągającymi Si-O-Si znajduje się odpowiednio przy 1078  $\text{cm}^{-1}$  i 789  $\text{cm}^{-1}$ .

0.31% for glass No-4 [Table 1]. As it is known, this factor takes into consideration the possibility of  $\text{Ca}^{2+}$  ions bound in the pozzolanic reaction and a contribution of this process in the strength increase, after a longer time of binder curing. In the case of glasses No-1 and No-2 the pozzolanic factor is higher than 1, which according to Hubbard et al. (24) indicates the high reactivity of these glasses. Since the bond of the modifiers ions, especially potassium ions, with the oxygen is weaker, these ions are first soluted from the glass surface and this reaction starts the process of glass dissolution in water. After that, the ions of  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  pass into solution. The higher proportion of alkali ions in the glass, the higher alkalinity of the solution is causing and, as a consequence, the higher intensity of pozzolanic reaction. However, it has to be considered that the  $10\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio does not include the percentage of aluminium ions in tetra- and octahedral coordination in the glass network. The glasses No-3 and No-4 will be characterized by very low reactivity – the  $10\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio is 0.66% and 0.33%, respectively. It will be negation of the high reactivity of these glasses based on the ASI relation value above 1. Thus, this factor does not truly reflect the reactivity of glass with calcium hydroxide.

#### 3. XRD of synthetic glasses

The amorphous nature of synthetic glasses has been confirmed by XRD analysis [Fig. 1]. The measurements were performed for glass samples No-1, No-2 and No-4, using a Philips X'Pert Pro MD diffractometer. The radiation used was  $\text{CuK}\alpha$ . The standard Bragg–Brentano geometry with a  $\theta$ - $2\theta$  setup was applied.

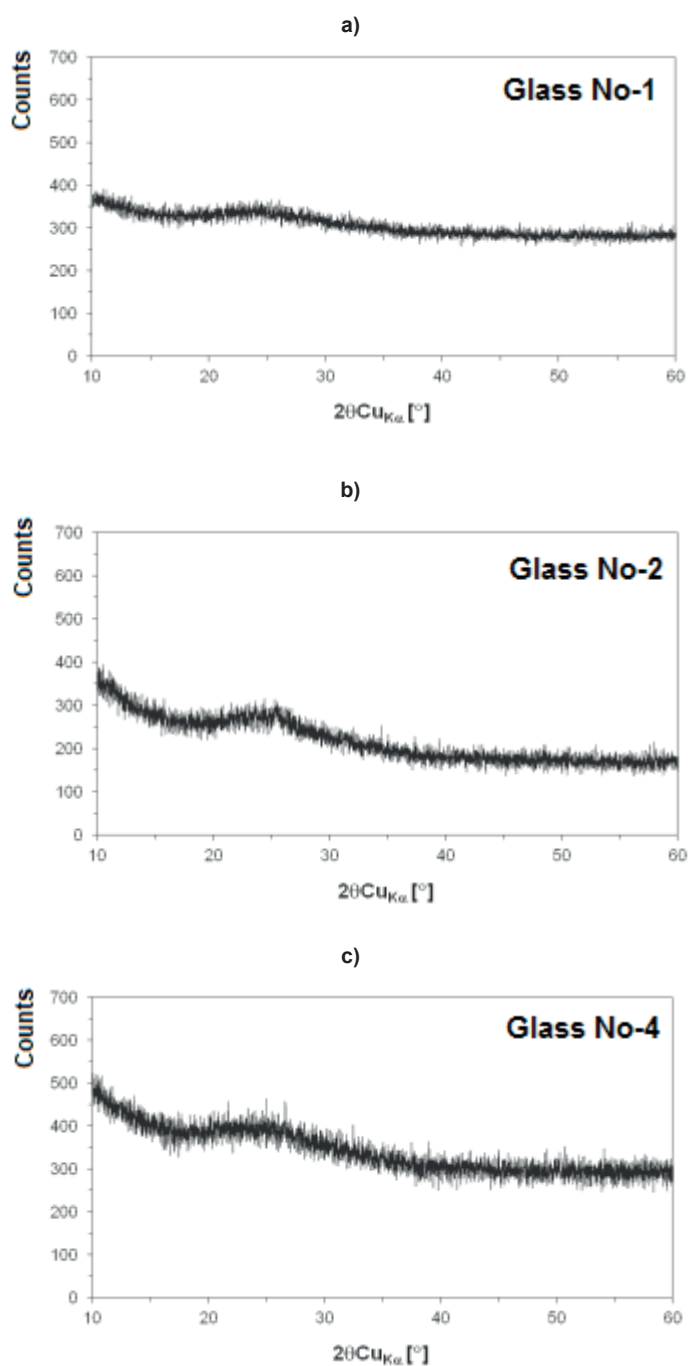
No peaks were found on the XRD patterns. The broad diffraction effect for  $2\theta$  angle in the range 18-35° confirms the amorphous composition of examined glasses.

#### 4. Network of synthetic glasses

For studies of network in synthetic glasses the infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (MAS NMR) were applied.

The infrared (IR) spectroscopy measurements of glasses were performed using a Bio-Rad FTS-60 spectrometer. The IR measurements were carried out in transmission with KBr pellets. The spectra were collected by summing 256 scans, at the wavenumber range 400-1600  $\text{cm}^{-1}$ . The IR spectra of glasses are shown in Fig. 2. These spectra were compared with IR spectra of vitreous  $\text{SiO}_2$  [ $\nu\text{-SiO}_2$ ] (19).

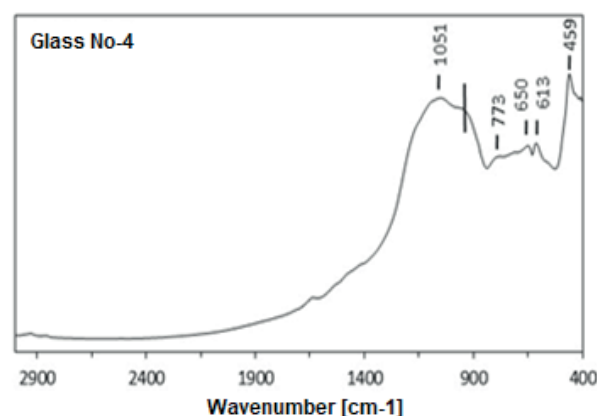
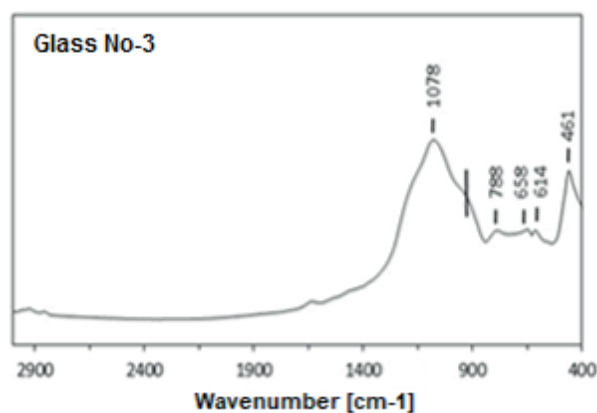
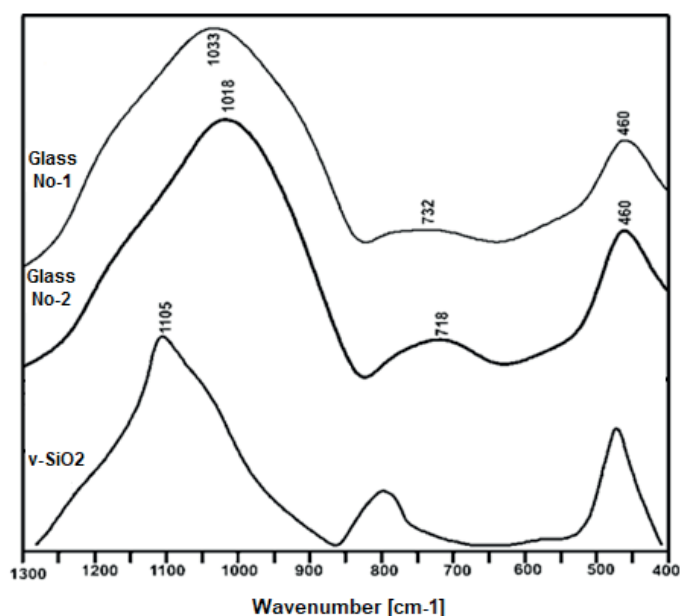
On the IR spectra of  $\nu\text{-SiO}_2$  [Fig. 2] there are three absorption bands: at about 1100  $\text{cm}^{-1}$  – associated with the asymmetric stretching vibration of Si-O(Si), in the 800-600  $\text{cm}^{-1}$  region – due to the symmetric stretching vibrations of Si-O-Si and at 460  $\text{cm}^{-1}$  – corresponding to bending vibrations of Si-O-Si (20). The same bands are observed on the MIR spectra of glasses No-1 and No-2. However, a very large shift of the band with the highest intensity



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie syntetycznych szkieł: No-1 (a), No-2 (b) i No-4 (c)

Fig. 1. XRD patterns of synthetic glasses: No-1 (a), No-2 (b) and No-4 (c)

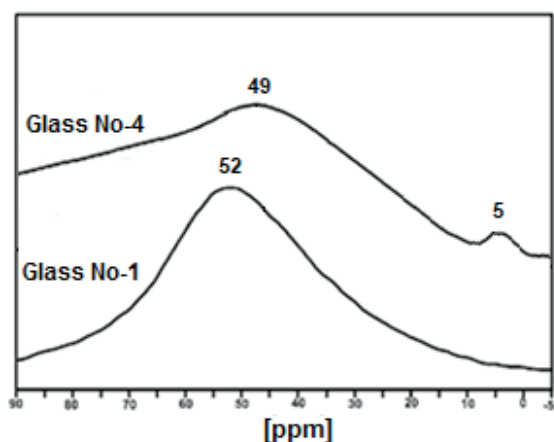
Jako założenie przyjęto, że w szklach No-3 i No-4, które mają duży stosunek  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ , więcej jonów glinu będzie miało koordynację oktaedryczną. Dotyczyć to będzie zwłaszcza szkła, w którym WNG wynosi 4,05. Potwierdzeniem może być występowanie na widmie IR tych szkieł pasm absorpcyjnych w zakresie  $680-500\text{ cm}^{-1}$  – rysunek 2 (21, 25, 27). Na występowanie jonów glinu w koordynacji oktaedrycznej wskazuje również słabe pasmo przy około  $900\text{ cm}^{-1}$ , zwłaszcza gdy mogą w więźbie uczestniczyć grupy OH. To z kolei potwierdza pasmo absorpcyjne przy około  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Duża intensywność pasma przy  $938\text{ cm}^{-1}$  na widmie IR szkła No-4 wskazuje na większy udział oktaedrów  $[AlO_6]^{9-}$  w jego więźbie, co jest zgodne z przyjętą koncepcją badań.



Rys. 2. Widma IR v-SiO<sub>2</sub> (21) i syntetycznych szkieł

Fig. 2. IR spectra of v-SiO<sub>2</sub> (21) and synthetic glasses

on the spectra of model glasses towards lower wavenumbers for the  $1030-1010\text{ cm}^{-1}$ , is characteristic. The band of the symmetric stretching vibrations of Si-O-Si occurring also at lower wavenumbers – is shifted from  $797\text{ cm}^{-1}$  to  $720-715\text{ cm}^{-1}$ . The change in the position of these bands confirms the presence of aluminium ions in tetrahedral coordination and consequently the formation of  $[AlO_4]^{5-}$  units in glass network as per Sitarz et al. (21). In the case of glass No-1 the shift of these bands is much greater, up to  $1018\text{ cm}^{-1}$  and  $718\text{ cm}^{-1}$ , which is confirming that there are the



Rys. 3. Widma  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR syntetycznych szkieł No-1 i No-4

Fig. 3.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of synthetic glasses No-1 and No-4

Według Tarte'a (22), widoczne na widmie IR szkła No-4 pasma absorpcyjne w zakresie  $660\text{--}610\text{ cm}^{-1}$  mogą wskazywać na prawdopodobną polimeryzację oktaedrów  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  w bardziej złożone kompleksy anionowe.

W celu potwierdzenia występowania jonów glinu w tej koordynacji w syntetycznych szklach przeprowadzono badania  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR. Zastosowano konsolę spektrometryczną APOLLO (Tecmag), z magnesem nadprzewodzącym 7,05 T (Magnex), szczeliną 89 mm, przy częstotliwości 300 MHz. Pomiar MAS przeprowadzono z wykorzystaniem sondy MAS Bruker HP-WB, wyposażonej w rotory cyrkonowe o średnicy 4 mm. Próbkę wirowano pod kątem magicznym z szybkością 8 kHz. W roli wzorca wewnętrznego zastosowano  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Pomiary  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR objęły próbki No-1 i No-4. Pasma przy +50 ppm jest związane z tetraedrami  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  w tych szklach (25). W przypadku szkła No-1 widoczne jest wyłącznie pasmo przy +52 ppm, co oznacza, że w tym szkłe jony glinu występują tylko w koordynacji tetraedrycznej. Na widmie  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR szkła No-4, poza pasmem przy +49 ppm, występuje również słabe pasmo przy +5 ppm. Pasma to potwierdza występowanie grup  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  w szkłe No-4 (24, 29).

## 5. Aktywność pucolanowa syntetycznych szkieł

Wyniki badań reaktywności pucolanowej syntetycznych szkieł zestawiono w tabelicy 2. Oznaczono następujące właściwości:

- udział aktywnych tlenków  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zgodnie z normą ASTM C379-65T,
- wskaźniki aktywności zgodnie z normą PN-EN 450-1,
- wytrzymałość na ściskanie zaprawy przygotowanej z wodorotlenku wapnia, szkła i piasku – norma ASTM C593-06.

Szklą glinokrzemianowe wykazują niewielkie różnice w zawartości aktywnego  $\text{SiO}_2$ . Najwięcej aktywnego  $\text{SiO}_2$  zawiera szkło No-1, najmniej – szkło No-4, jednak różnica wynosi tylko 6%. Udział aktywnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zmienia się w szerokim zakresie, od 3,16% dla

most aluminium ions in tetrahedral coordination, in this synthetic glass. For glass No-2, the same bands are located at  $1033\text{ cm}^{-1}$  and  $732\text{ cm}^{-1}$ , respectively. Thus, one can assume that in glass No-1, next to the aluminium ions in tetrahedral coordination, also the aluminium ions in octahedral coordination, are present. This interpretation is also supported by the appearance on the spectra of glass No-2 the weak and not very visible inflection at about  $550\text{ cm}^{-1}$ . According to Tartre (22), as well as Taylor and Brown (25), the appearance of bands at about  $560\text{ cm}^{-1}$  on the IR spectra of glasses containing the aluminium ions, can be attributed to the presence of octahedra  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  in the glass network. On the IR spectra of glasses No-3 and No-4 [Fig. 2] the main band, linked with asymmetrical stretching vibrations of bridging oxygen of Si-O-Si, is the most shifted to lower wavenumbers, respectively to  $1078\text{ cm}^{-1}$  and  $1055\text{ cm}^{-1}$ . This indicates the occurrence of the aluminium ions in the tetrahedral coordination and the increase of polymerization degree of anions  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , in the network of these synthetic glasses (21, 26). However, the main band is located at higher wavenumbers than in the case of glasses No-1 and No-2, which is showing the lower content of tetrahedral aluminium ions, in glasses No-3 and No-4. Also, the position of band associated with the symmetric stretching vibrations of Si-O-Si is changed, at  $789\text{ cm}^{-1}$  for glass No-3 and at  $773\text{ cm}^{-1}$  for glass No-4.

As planned in the research, in the glasses No-3 and No-4, which have high value of  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+2\text{CaO})$  ratio, the much more aluminium ions have to be in the octahedral coordination, especially in the glass No-4, with ASI equal to 4.05. Such interpretation might be proven by the absorption bands in the range of  $680\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  on the IR spectra, of these glasses [Fig. 2] (21, 25, 27). The weak band at about  $900\text{ cm}^{-1}$  may also indicates the presence of aluminium ions in the octahedral coordination, especially when the OH<sup>-</sup> groups are present in the glass network, and this is confirmed by weak bands at about  $3000\text{ cm}^{-1}$ . The higher intensity of band at about  $938\text{ cm}^{-1}$  on the IR spectra of glass No-4 [Fig.2] proofs the higher content of  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  units in the network of this glass, which is in accordance with research concept. Based on Tartre researches (22), the polymerization of octahedra  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  takes place in the glass No-4.

In order for confirmation the coordination of aluminium ions in the synthetic glasses the  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR studies were performed, using an APOLLO console [Tecmag] with a magnetic field of 7.05 T, produced by the 300 MHz/89 mm superconducting magnet [Magnex]. A Bruker HP-WB high speed MAS probe equipped with a 4 mm zirconia rotor and KEL-F cap, was used to spin the sample at 8 kHz. The frequency scale in ppm was referenced to  $\text{Al}[\text{NO}_3]_3$ . The measurements were carried out on the samples of glasses No-1 and No-4. On the spectra of both glasses [Fig. 3] the band at 50 ppm is linked with the presence of tetrahedra  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , in these glasses (28). In the case of glass No-1 only band at +52 ppm is visible, which is confirming that the aluminium ions in this glass are only in the tetrahedral coordination and form only the  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  units. On the  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of glass No-4, besides the main band at +49 ppm, the slight band at about +5 ppm is observed. This band confirms the presence of  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  units in the glass No-4 (24, 29).

Tablica 2 / Table 2

## WŁAŚCIWOŚCI PUCOLANOWE SYNTETYCZNYCH SZKIEŁ

## POZZOLANIC PROPERTIES OF SYNTHETIC GLASSES

Parametr / Parameter	No-1	No-2	No-3	No-4
Aktywne składniki zgodnie z normą ASTM C379-65T, %mas. / Active chemical compounds according to ASTM C379-65T, wt%				
SiO <sub>2</sub>	10.96	10.78	10.49	10.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.16	4.28	4.59	5.36
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.12	15.06	15.08	15.94
Wskaźniki aktywności zgodnie z normą PN-EN 450-1, %, po: Strength activity indexes according to PN-EN 450-1, %, after:				
28 days	68	75	77	83
90 days	85	89	91	95
Wytrzymałość na ściskanie zapraw wapiennych zgodnie z normą ASTM C593-06, MPa, po: Compressive strength of lime mortars according to ASTM C593-06, MPa, after:				
7 days	2.05	nie badana / not examined	nie badana / not examined	2.28
28 days	3.44	nie badana / not examined	nie badana / not examined	3.91

szkła No-1 do 5,63%, w przypadku szkła No-4. Wyraźny wzrost zawartości aktywnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w szkłe No-4, który wynosi 44% w stosunku do szkła No-1, jest najprawdopodobniej spowodowany największym udziałem jonów glinu w koordynacji oktaedrycznej, w tym szkłe. Ponieważ energia wiązania Al-O w oktaedrze [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> jest mniejsza niż w tetraedrze [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, wzrost udziału jonów glinu w koordynacji oktaedrycznej, zwiększa reaktywność szkła.

Z wyjątkiem szkła No-1, wskaźniki aktywności pozostałych szkieł osiągają wymagane przez normę PN-EN 450-1 minimum 75 i 85%, odpowiednio po 28 i 90 dniach hydratacji zaprawy cementowej (tablica 2). Wartości tych wskaźników zmieniają się w bardzo szerokim zakresie, w zależności od składu chemicznego szkła. Wskaźniki szkieł są skorelowane z zawartością aktywnych tlenków SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, która została określona zgodnie z normą ASTM C379-65T. Najwyższą wartość obu wskaźników osiąga szkło No-4, co prawdopodobnie związane jest z największą zawartością aktywnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w tym szkłe. Podczas reakcji pucolanowej szkła No-4 powstaje najwięcej dodatkowych produktów, co w efekcie prowadzi do większej szczelności i wytrzymałości zaprawy cementowej, z dodatkiem tego popiołu.

Żadna z badanych zapraw wapiennych z dodatkiem syntetycznych szkieł nie osiąga wymaganej końcowej wytrzymałości na ściskanie – minimum 4,1 MPa, jak wskazuje norma ASTM C593-96 (tablica 2). Największą wytrzymałość ma zaprawa wapienna z dodatkiem szkła No-4, a różnica wynosi 14%, w stosunku do zaprawy wapiennej, zawierającej szkło No-1.

## 6. Wytrzymałość na ściskanie laboratoryjnych zapraw cementowych

Próbki modelowych popiołów do badań przygotowano mieszając za każdym razem 70% syntetycznego szkła z dodatkiem 20% syntetycznego mullitu i 10% SiO<sub>2</sub> odczynnik chemiczny cz.d.a. jako odpowiednika kwarcu w popiołach.

## 5. Pozzolanic reactivity of synthetic glasses

The results of the examination of pozzolanic reactivity of synthetic glasses are presented in Table 2. The following properties were determined:

- the content of reactive SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in accordance with standard ASTM C379-65T,
- the strength activity indexes in accordance with standard PN-EN 450-1,
- the compressive strength of mortars made of hydrated lime, glass and sand in accordance with standard ASTM C593-06.

The examined synthetic aluminosilicate glasses show slight differences in content of active SiO<sub>2</sub>. The highest content of active SiO<sub>2</sub> is found in the glass No-1, the lowest – in the glass No-4, but the difference is only 6%. The content of active Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varies in a wide range, from 3.16% for glass No-1 to 5.63% for glass No-4. Such significant increase of active Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the glass No-4, which equals 44% in respect to glass No-1, is most likely caused by the greatest content of aluminium ions in the octahedral coordination, in this glass. As the Al-O bond in the octahedra [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> is lower than that in the tetrahedra [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, the increased content of aluminium ions in the octahedral coordination will increase the reactivity of glass.

Except glass No-1, the remaining glasses reach the strength activity index of standard PN-EN 450-1 after 28 and 90 days of cement mortar hydration, which is 75% and 85%, respectively [Table 2]. The values of these indexes vary within a very wide range for studied glasses, depending on the chemical composition of glass network. The values of indexes for the examined glasses are correlated with the content of active oxides SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determined according to standard ASTM C379-65T. The highest pozzolanic activity indexes of glass No-4 are probably linked with the highest active Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. During pozzolanic reaction of glass No-4 the highest content of additional hydrates are formed,

Mullit otrzymano prażąc mieszaninę  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , w proporcji równej stosunkowi molowemu tego związku, i dodatku 10% MgO (30). Próbkę oznaczono, jako: F-1 = szkło No-1, F-2 = szkło No-2, F-3 = szkło No-3 i F-4 = szkło No-4.

Sporządzono cztery laboratoryjne mieszanki cementowe, mieszając przemysłowy cement portlandzki CEM I 42,5R i laboratoryjnie przygotowane popioły lotne, w ilości 20% mas. Mieszanki oznaczono symbolami, odpowiednio CEM-20F-1, CEM-20F-2, CEM-20F-3 i CEM-20F-4. Wyniki wytrzymałości na ściskanie zestawiono w tablicy 3.

Po 2 dniach wytrzymałość na ściskanie zapraw CEM-20F-1, CEM-20F-2 i CEM-20F-3 była mniejsza niż zaprawy kontrolnej, a różnica wynosi około 35% [tablica 3]. Natomiast wytrzymałość zaprawy CEM-20F-4 była o około 10% większa niż zaprawy CEM I. Tak znaczny przyrost wytrzymałości zaprawy CEM-20F-4 powodują lepsze właściwości pucolanowe popiołu F-4. W zaprawie CEM-20F-4 prawdopodobnie powstaje więcej produktów reakcji pucolanowej – głównie C-S-H oraz uwodnione gliniany wapnia. W reakcji pucolanowej popiołu F-4 powstaje więcej uwodnionych glinianów wapnia niż w reakcji pucolanowej pozostałych popiołów, co wynika z występowania w popiele F-4 największej zawartości aktywnego  $Al_2O_3$ , określonego metodą ASTM C379-65T [tablica 2]. W konsekwencji prowadzi to do wzrostu szczelności matrycy cementowej, z dodatkiem popiołu F-4.

Po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie zapraw CEM-20F-3 i CEM-20F-4 była większa w porównaniu do zaprawy CEM I, a wzrost wytrzymałości tych zapraw wynosi odpowiednio 12% i 16% - tablica 3.

Z upływem czasu, większy przyrost wytrzymałości ma zaprawa CEM-20F-1, co spowodowane jest występowaniem w szkłe w popiele F-1 jonów glinu wyłącznie w koordynacji tetraedrycznej. Tetraedry  $[AlO_4]^{5-}$  mocniej wiążą się z wiązką szkła niż oktaedry  $[AlO_6]^{9-}$  i z tego względu trudniej przechodzą do roztworu w zacyzynie. Po 180 dniach wytrzymałość zaprawy CEM-20F-1 była o 7% większa od wytrzymałości zaprawy kontrolnej CEM I [tablica 3].

Rysunek 4 przedstawia zależność wytrzymałości na ściskanie laboratoryjnych zapraw cementowych z dodatkiem popiołów lotnych od wartości stosunku WNG, definiowanego jako:

$$WNG = \frac{aAl_2O_3}{bNa_2O + cK_2O + dCaO}$$

gdzie:

$Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  – udział tych tlenków w szkłe popiołowym, %,

a, b, c, d – współczynniki udziału w/w tlenków w szkłe popiołowym.

W równaniu Bumrongjaroena i in. (10) współczynniki a, b, c i d wynoszą odpowiednio 1, 1, 1 i 2, a równanie określające stosunek WNG przyjmuje postać:

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH  
COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS

Zaprawa cementowa Cement mortar	Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po: Compressive strength, MPa, after:			
	2 dni 2 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days
CEM I	24.9	48.3	52.1	60.3
CEM-20F-1	14.8	30.9	48.9	64.6
CEM-20F-2	15.6	48.3	57.6	67.4
CEM-20F-3	16.8	54.1	60.8	68.1
CEM-20F-4	27.4	55.9	61.5	68.4

which, in effect, gives cement mortar of higher tightness and the highest strength.

None of the examined lime mortars containing synthetic glasses reaches the minimum strength value of 4.1 MPa, as set by standard ASTM C593-06 [Table 2]. Even though, the greatest increase in the strength is found for lime mortar composed with glass No-4, which was higher of 14% than the strength of lime mortar with glass No-1.

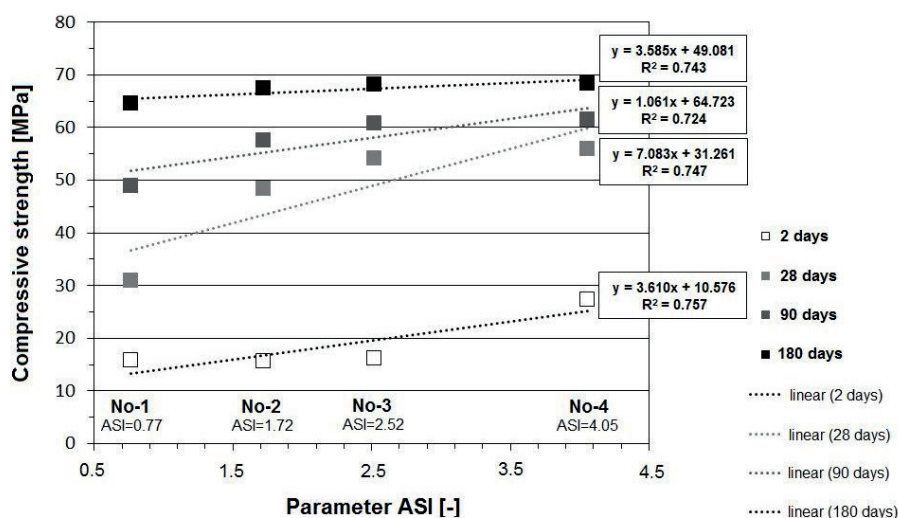
## 6. Compressive strength of laboratory cement mortars

For examination, the laboratory fly ash samples were prepared by mixing 70% synthetic glasses with 20% synthetic mullite and 10%  $SiO_2$  – pure chemical reagent, as an equivalent of quartz in the ashes. Mullite was obtained by sintering the mix of  $Al_2O_3$  with  $SiO_2$  in proportion equal to the molar ratio of this compound, with addition of 1% of MgO (30). The fly ash samples were denoted as: F-1 – glass No-1, F-2 – glass No-2, F-3 – glass No-3 and F-4 = glass No-4.

The four laboratory cement blends were prepared by mixing the reference industrial Portland cement CEM I 42.5R and laboratory fly ashes in the addition of 20% by mass of blend. They were designed as CEM-20F-1, CEM-20F-2, CEM-20F-3 and CEM-20F-4, respectively. The results of compressive strength are shown in Table 3.

After 2 days, the compressive strength of mortars CEM-20F-1, CEM-20F-2 and CEM-20F-3 is lower than that of reference mortar, and the average difference is about 35% [Table 3]. The 2-days strength of mortar CEM-20F-4 is by about 10% higher in comparison to mortar CEM I. Such a significant increase in strength of mortar CEM-20F-A is caused by better pozzolanic properties of the ash F-4. The more pozzolanic reaction products is probably formed in mortar CEM-20F-A and there are: C-S-H as well as also the calcium aluminate hydrates. During pozzolanic reaction of ash F-4 the calcium aluminate hydrates may be also formed, which results from the highest content of reactive  $Al_2O_3$ , as determined according to ASTM C379-65T standard [Table 2]. In consequence, the tightness of cement matrix is improved with the addition of the ash F-4.





Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z dodatkiem popiołów lotnych o różnej wartości stosunku WNG w szkłe w popiele lotnym

Fig. 4. Compressive strength of laboratory fly ash cement mortars of different value of ASI relation of glass in synthetic fly ashes

$$WNG = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 2CaO}$$

Jak pokazano na rysunku 3, wyliczona wartość współczynnika determinacji  $R^2$  mieści się w zakresie od 0,72 do 0,76, co wskazuje na zadowalające dopasowanie pomiędzy wytrzymałością zaprawy cementowo-popiołowej a stosunku WNG szkła glinokrzemianowego w zastosowanych modelowych popiołach lotnych.

Współczynniki a, b, c i d w oryginalnym równaniu stosunku WNG należy skorygować w celu uzyskania lepszego dopasowania zależności wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw cementowo-popiołowych od wartości stosunku WNG szkła w popiołach. Jako kryterium dopasowania należy przyjąć wartość współczynnika determinacji  $R^2$  w zakresie od 0,81 do 1,0, co odpowiada wartości współczynnika korelacji liniowej w zakresie od 0,9 do 1,0 - praktycznie pełne dopasowanie modelu, zmienne silnie skorelowane. W tabelicy 4 porównano wartości współczynników korelacji liniowej i determinacji  $R^2$  pomiędzy wytrzymałością na ściskanie badanych zapraw cementowo-popiołowych: a) wartością parametru WNG obliczoną według równania Bumrongjaroena i in. (10) oraz b) wartością parametru WNG opartą na równaniu zaproponowanym w oparciu o wyniki oznaczeń wytrzymałości na ściskanie analizowanych zapraw, zawierających modelowe popioły.

Skorygowany wzór na stosunek WNG wyraża się zależnością:

$$WNG = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 3,5CaO}$$

gdzie:

$Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  – udział tych tlenków w szkłe popiołowym, %,

a, b, c, d – współczynniki udziału w/w tlenków w szkłe popiołowym.

After 28 days, the compressive strength of mortars CEM-20F-3 and CEM-20F-4 is higher as compared to mortar CEM I, and the strength growth is respectively 12% and 26% (Table 3).

The cement mortar C20FA1 has the higher strength increase at later time of hydration, which is due to the occurrence of aluminium ions in the F-1 glass, only in tetrahedral coordination. The tetrahedra  $[AlO_4]_5^-$  are strongly connected with the glass network than octahedra  $[AlO_6]^{9-}$  and therefore they pass into solution with more difficulty. After 180 days, the compressive strength of mortar CEM-20F-1 is about 7% higher in relation to mortar CEM I [Table 3].

The Fig. 4 shows the relationship between the growth of compressive strength of laboratory fly ash cement mortar and the value of relation ASI determined as a ratio:

$$ASI = \frac{aAl_2O_3}{bNa_2O + cK_2O + dCaO}$$

where:

$Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  – the content of these oxides in the fly ash glass, %,

a, b, c, d – participation coefficients of above oxides in the fly ash glass.

In the original equation, formulated by Bumrongjaroen et al. (10), the coefficients of a, b, c and d is respectively 1, 1, 1 and 2, and the equation for relation ASI is determined as follows:

$$ASI = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 2CaO}$$

As it is shown in Fig. 4, the calculated coefficient of determination  $R^2$  is range from 0.72 to 0.76, which means the satisfactory matching the compressive strength of laboratory fly ash cements to the value of relation ASI of aluminosilicate glass, in used laboratory fly ashes.

The coefficients of a, b, c and d in the original equation for relation ASI should be corrected to get a better match of compressive strength of examined fly ash cement mortars to the relation ASI. For a better fit, the coefficient  $R^2$  in the range from 0.81 to 1.0 was took into account as an adjustment. It corresponds to the value of coefficient  $R^2$  in the range from 0.9 to 1.0, which means the practically full fit of the analyzed model, that is, the correlation between two variables is strong. The Table 4 compares the values of correlation coefficients R and coefficient of determination  $R^2$  between the compressive strength of examined fly ash cement mortars and: a) the original ASI relation defined by authors (10) and b) the corrected ASI relation equation based on the compressive strength measurements of analyzed fly ash cement mortars.

Tablica 4 / Table 4

KORELACJA POMIĘDZY WYTRZYMAŁOŚCIĄ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM POPIOŁÓW LOTNYCH A STOSUNKIEM WNG OBLICZONYM WEDŁUG WZORU ORYGINALNEGO ORAZ JEGO SKORYGOWANEJ WERSJI

ASI CORRELATION BETWEEN THE COMPRESSIVE STRENGTH OF EXAMINED FLY ASH CEMENT MORTARS AND THE ORIGINAL AND CORRECTED FORMULA OF ASI PARAMETER

Seria badań Research series	Współczynniki w równaniu na parameter ASI Coefficient in ASI parameter equation <sup>1)</sup>				Equation form	Wytrzymałość zapraw, dni Strength of mortars, days	Współczynnik R Coefficient R	Współczynnik R <sup>2</sup> Coefficient R <sup>2</sup>
	a	B	c	d				
Wzór oryginalny Original formula (10)	1	1	1	2	$ASI = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 2CaO}$	2	0.864	0.746
						28	0.864	0.747
						90	0.862	0.743
						180	0.851	0.724
Wzór skorygowany Corrected formula	1	1	1	3.5	$ASI = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 3,5CaO}$	2	0.991	0.982
						28	0.979	0.958
						90	0.966	0.933
						180	0.905	0.819

<sup>1)</sup> a, b, c i d – współczynniki udziału odpowiednio tlenków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O i CaO w szkle popiołowym, %

<sup>2)</sup> a, b, c and d – the content coefficient of oxides respectively Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO in fly ash glass, %

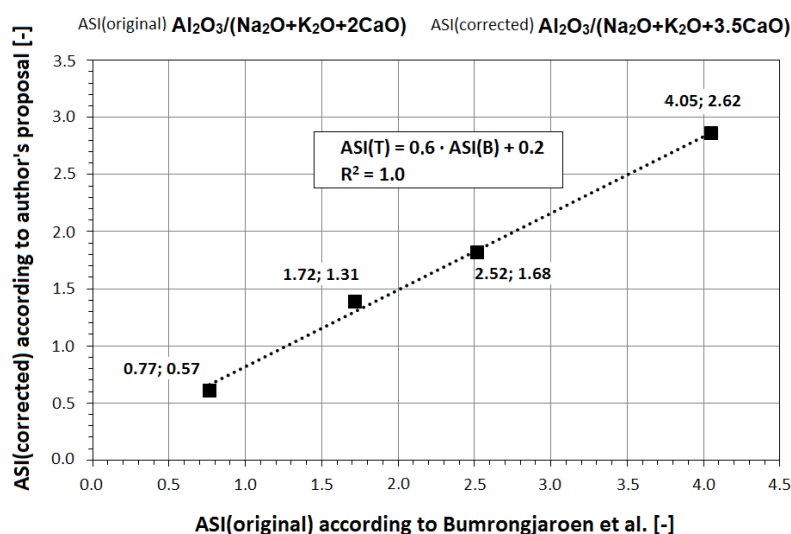
Na rysunku 5 przedstawiano wykres zależności pomiędzy parametrem ASI obliczonym w oparciu o równanie Bumrongjaroena i in. (10) oraz stosunku WNG obliczonym ze skorygowanego wzoru, przedstawionego w tablicy 4. Zależność tę wyraża równanie:

$$WNG(T) = 0,6 \cdot WNG(B) + 0,2$$

gdzie: WNG(T) – skorygowany wzór stosunku WNG, zaproponowany przez autorkę, WNG(B) – oryginalny wzór WNG (10).

## 6. Wnioski

Zmiana składu chemicznego szkła w popiele lotnym wpływa na jego reaktywność, a tym samym na wytrzymałość zapraw cementowych z dodatkiem popiołu. W więźbie szkła o stosunku WNG, definiowanym jako  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$ , większym od 1, tetraedry  $[AlO_4]^{5-}$  występują obok oktaedów  $[AlO_6]^{9-}$ . Natomiast w szkle o stosunku WNG mniejszym od 1 – w więźbie szkła są tylko tetraedry  $[AlO_4]^{5-}$ . Ponieważ wiązanie Al-O w koordynacji 6 jest słabsze niż w koordynacji 4, zawartość oktaedów  $[AlO_6]^{9-}$  ma korzystny wpływ na reaktywność pucolanową szkła popiołowego, wyrażoną lepszymi właściwościami mechanicznymi zaprawy cementowej. Jednak pomiary wytrzymałości na ściskanie wskazują na brak liniowej zależności pomiędzy wytrzymałością zaprawy cementowo-popiołowej, a stosunkiem WNG. Zaproponowano skorygowany wzór na stosunek  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+3,5CaO)$ . Wówczas współczynniki determinacji R<sup>2</sup> mieszczą się w zakresie od 0,819 do 0,982, co oznacza silną – praktycznie liniową korelację tych dwóch zmiennych.



Rys. 5. Zależność pomiędzy stosunkiem WNG(B) według Bumrongjaroena i in. (10) a stosunek WNG(T) zaproponowanym przez autorkę

Fig. 5. Relationship between parameter ASI(B) proposed by Bumrongjaroen et al. (10) and relation ASI(T) proposed by the author

The proposed ASI relation formula represents the following dependence:

$$ASI = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + 3.5CaO}$$

where:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO – the contribution of these oxides in fly ash glass, %  
a, b, c and d – the participation coefficients of above oxides in fly ash glass.

Badania wykonano w ramach subwencji o numerze N N506 299139 przyznanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, finansowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## Literatura / References

1. S. H. Lee, E. Sakai, M. Daimon, W. K. Bang, *Cem. Concr. Res.*, **29**, p. 1971 (1999).
2. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, V Konf. PTCer., *Ceramika*, **91**, s. 1143, Zakopane 2005.
3. J. D. Watt, D. J. Thorne, *J. Appl. Chem.*, **15**, p. 585-594 (1965).
4. J. D. Watt, D. J. Thorne, *J. Appl. Chem.*, **16**, p. 33 (1966).
5. M. Raverdy, F. Brivot, A. M. Pailler, R. Dron, 7th Intern. Congr. Chem. Cem., vol. 3, IV-3/3, Paris 1980.
6. F. H. Hubbard, R. K. Dhir, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, p. 958 (1984).
7. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, 53 Konf. Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, t. 3, s. 119, Krynica 2007.
8. E. Tkaczewska, J. Małolepszy, *Cement Wapno Beton*, **76**, 3, 148 (2009).
9. E. Tkaczewska, M. Sitarz, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.*, **54**, p. 89 (2013).
10. W. Bumrongjaroen, S. Swatekititham, R.A. Livingston, J. Schweitzer, Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, SP-242, p. 227, Warszawa 2007.
11. S. Alahrache, B. Lothenbach, G. Accardo, J.B. Champenois, F. Hesselbarth, F. Winnefeld, 14th Intern. Congr. Chem. Cem., **225**, 2015+CD, Beijing 2015.
12. E. Schneider, J. F. Stebbins, A. Pinesa, *J. Non. Cryst. Solids.*, **89**, p. 371 (1987).
13. M. C. Mills, *ISIJ Int.*, **33**, p. 148 (1993).
14. E. Görlich, *Chemia krzemianów*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1957.
15. Ł. Gołek, J. Deja, M. Sitarz, „The hydration process of alkali activated calcium aluminosilicate glasses”, *European Journal of Glass Science and Technology; Part B, Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 60, no. 2, 78-90 (2019).
16. Ł. Gołek, E. Kapelusznia, K. Rzepa, „Investigations of the glass activity in municipal and special incinerating plants waste / Badania aktywności fazy szklistej w odpadach ze spalarni komunalnych i specjalnych”, *Cem. Wapno Beton* **22**, 77–89 (2017)
17. J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, *Chemia ciała stałego, Skrypt uczelniany nr 289*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1973.
18. Ł. Gołek, J. Deja, M. Sitarz, Z. Fojud, „The role of aluminium ions during the slag activation process”, *European Journal of Glass Science and Technology. Part B, Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 55, no. 2, 111–117 (2014).
19. M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.*, **348**, p. 341 (1995).
20. M. Sitarz, *J. Non. Cryst. Solids*, **357**, p. 1603 (2011).
21. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **56**, p. 1819 (2000).
22. P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, **23**, p. 2127 (1967).
23. S. Swetkititham, Effect of chemical composition on the dissolution rate of synthesized fly ash, Chulalongkorn University, Bangkok 2005.
24. F. H. Hubbard, R. K. Dhir, M. S. Ellis, *Cem. Concr. Res.*, **15**, p. 185 (1985).

For proposed ASI relation formula, the coefficient of determination  $R^2$  is in the range of 0.819 to 0.982, which indicates the practically full fit of the analyzed model; the correlation between two variables is strong.

The Fig. 5 presents the dependence graph between values of original ASI parameter and ASI relation according to new modified formula as it is shown in Table 4. The interdependence between the original and corrected ASI relation is as follows:

$$ASI(T) = 0.6 \cdot ASI(B) + 0.2$$

where: ASI(corrected) – the corrected ASI formula proposed by author of this paper, ASI(original) – the original ASI relation formula (10).

## 6. Conclusions

The change in the chemical composition of fly ash glass influences its reactivity and, thus, the strength properties of fly ash – cement mortars. In the glass with ASI relation, defined as  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+2CaO)$  ratio, greater than 1, the  $[AlO_4]^{5-}$  units co-exist with  $[AlO_6]^{9-}$  units, but in the glass with ASI lower than 1 only  $[AlO_4]^{5-}$  units are present. Because the bond Al-O in coordination 6 is weaker than that in coordination 4, the presence of  $[AlO_6]^{9-}$  units in the glass network has a positive influence on the pozzolanic reactivity of fly ash glass, expressed as better mechanical properties of cement mortar. The compressive strength measurements show the lack of linear relationship between the strength of laboratory fly ash cement mortar and the value of relation ASI. The proposed corrected ASI formula is  $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+3.5CaO)$ . Then the coefficient  $R^2$ , is in the range of 0.819 to 0.982, which means the strong, practically linear, correlation between the two variables.

*The work was financed from the Research Subvention from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the AGH University of Science and Technology in Krakow No. 16.16.160.557.*

25. M. Taylor, G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, p. 1467 (1979).
26. P. McMillan, B. Piriou, *J. Non. Cryst. Solids*, **53**, p. 279 (1982).
27. P. Tarte, *Spectrochim. Acta.*, **18**, p. 467 (1962).
28. G. L. Turner, R. J. Kirkpatrick, S. H. Risbud, E. Oldfield, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, p. 656 (1987).
29. M. Schmücker, K. J. D. MacKenzie, H. Schneider, R. Meinhold, *J. Non. Cryst. Solids*, **217**, p. 99 (1997).
30. E. Tkaczewska, *Int. J. Sci. Res.*, **4**, p. 137 (2015).