

C. Varga, M. M. Alonso, F. Puertas

Eduardo Torroja Institute for Construction Sciences, Cements and Recycling Materials Dept., Madrid, Spain

Wymywalność składników z zaczynów popiołowych aktywowanych alkalicznie, wpływ rodzaju popiołu

Acid media-induced leaching in fly ash alkali-activated pastes: effect of fly ash nature

Słowa kluczowe: Cementy popiołowe aktywowane alkalicznie (AAFA), żel N-A-S-H, FTIR, środowisko kwaśne

Keywords: alkali-activated fly ash (AAFA) cements, N-A-S-H gel, FTIR, acid attack

1. Wprowadzenie

Odporność zaczynu z cementu portlandzkiego na działanie środowiska kwaśnego była badana i opisywana przez wielu autorów (1-3). Badania te wykazywały, że składniki zaczynu takie, jak wodorotlenek wapnia, żel C-S-H i ettringit rozpuszczają się lub rozkładają w środowisku kwaśnym z jednoczesnym przechodzeniem w pierwszej kolejności jonów Ca^{2+} i OH^- do fazy ciekłej. Takie oddziaływanie roztworu kwaśnego na hydraty prowadzi do tworzenia się rozpuszczalnych soli wapnia i wodorotlenków glinu, w wyniku rozpuszczania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz rozkładu ettringitu, jak również powoduje powstawanie uwodnionych krzemianów wapnia o niskim stosunku Ca/Si, w wyniku odwadniania żelu C-S-H. Procesy te prowadzą do zwiększenia porowatości i zmniejszenia wytrzymałości.

Tworzywa aktywowane alkaliami są znane ze swej znacznie większej trwałości w środowisku kwaśnym (4, 5) od betonów z cementu portlandzkiego (6-11). W zaczynach żużlowo – alkalicznych ta właściwość wynika przede wszystkim ze składu i struktury głów-

1. Introduction

Portland cement paste resistance to acid attack has been studied and described by a number of authors (1-3). Such studies showed that the hydrates in OPC pastes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H gels and ettringite) dissolve or decompose in acid media with the concomitant leaching of (primarily Ca^{2+} and OH^-) ions into the aqueous phase. This interaction between cement hydrates and the acid medium induces the formation of soluble calcium salts and aluminium hydroxides from dissolved calcium hydroxide and decomposed ettringite, respectively, and calcium silicate hydrates with low Ca/Si ratios if the phase attacked is C-S-H gel. These processes are associated with greater porosity and declining strength.

Alkali-activated materials (AAMs) (4, 5) are known to be much more stable in acid media than Portland cement systems (6-11). In alkali-activated slag (AAS) pastes, such higher performance is due primarily to the composition and structure of the main reaction products (C-A-S-H gel). The C-A-S-H gel presents in AAS exhibit low Ca/Si ratios, longer mean chain lengths (MCL) and denser cross-linking than C-S-H gel.

*Corresponding author: M. M. Alonso (mmalonso@ietcc.csic.es)

nego produktu hydratacji, jakim jest żel C-A-S-H. Żel C-A-S-H w zaczynie żużlowo – alkalicznym ma mały stosunek Ca/Si, długie łańcuchy w strukturze więźby i większą ilość wiązań pomiędzy warstwami niż w żelach C-S-H.

Niewiele jest jednak opublikowanych prac poświęconych zachowaniu się materiałów aktywowanych alkalicznie poddanych działaniu środowiska kwaśnego, które wywołuje odwapnienie i wymywanie. Dwie prace publikowane niedawno (10, 12) przedstawiają zmiany zachodzące w zaczynach i zaprawach żużlowo – alkalicznych zanużonych w 6-M roztworze NH_4NO_3 . W jednej z nich, w badaniach obejmujących trzydziestodniowy okres dojrzewania stwierdzono, że zmniejszenie wytrzymałości oraz obecność sodu, wapnia i glinu w ekstrakcie świadczy o odwapnieniu żelu C-A-S-H. W drugiej pracy (10) potwierdzono te wyniki dla dwóch różnych zaczynów żużlowych poddanych tej samej korozji w okresie od 3 do 21 dni. Stwierdzono również, że skład chemiczny żużla, a szczególnie zawartość Al_2O_3 i MgO , mają wpływ na budowę żelu C-A-S-H, jak również rodzaj i ilość wtórnych produktów hydratacji (np. hydro-talcytu), a w konsekwencji odporność na działanie środowiska kwaśnego. W cytowanych pracach wykazano, że materiały te, poddane korozyjnemu działaniu środowiska, są bardziej odporne na odwapnienie niż cement portlandzki.

Bascarevic i in. (13) badali odporność na działanie środowiska kwaśnego zaczynów i zapraw popiołowych aktywowanych związkami sodu przez okres 28-30 dni. Autorzy ci stwierdzili, że pod wpływem 6M roztworu NH_4NO_3 zmniejszeniu ulegała wytrzymałość, jak również następowało wymywanie berylowców i borowców oraz zmiana budowy żelu N-A-S-H, co wyjaśniało różnice właściwości mechanicznych.

Ponieważ badania te prowadzono w czasie dłuższym niż 28 dni, to nie uzyskano dokładnych informacji dotyczących odporności na działanie środowiska kwaśnego we wczesnych stadiach dojrzewania. Tak więc potrzebne są dane dotyczące oddziaływania po krótkich okresach przechowywania zaczynów i zapraw popiołowych aktywowanych alkaliem w 6M roztworze NH_4NO_3 , jak również określenie zachodzących wtedy procesów ługowania, a także odwapniania zaprawy. Ważne jest także określenie wpływu składu chemicznego i fazowego popiołu.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

W badaniach dwóch rodzajów popiołów lotnych oznaczonych jako FA-1 i FA-2 zastosowano jako spoiwo kontrolne cement CEM I 52,5R. Skład chemiczny materiałów oznaczony zgodnie z normą EN 196-6 podano w tabelicy 1. Stwierdzono, że straty prażenia (według EN-196-2:2006) popiołu FA-2 są znacznie większe niż popiołu FA-1.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W BADANIACH

CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE EXPERIMENTAL MATERIALS

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	LoI
OPC	18.0	4.2	2.2	64.0	3.2	4.5	0.5	1.0	0.2	1.8
FA-1	54.4	27.5	6.4	2.7	1.5	--	0.5	3.1	1.3	2.1
FA-2	53.7	21.5	4.5	0.8	0.6	0.6	--	1.4	1.0	14.7
	$D_{10}, \mu\text{m}$		$D_{50}, \mu\text{m}$		$D_{90}, \mu\text{m}$					
FA-1	3.5		17.5		74.4					
FA-2	7.2		41.0		116.9					

Note: LoI: loss on ignition

Very few studies have been published, however, on the behaviour of these AAM systems when exposed to aggressive acidic agents that may induce decalcification or leaching. Two recent papers (10, 12) described the variations in alkali-activated slag pastes and mortars submerged in a 6M NH_4NO_3 solution. In the former, with curing times of over 28-30 days, the decline in mechanical strength, along with the presence of alkaline metals and aluminium in the leachates, is attested to C-A-S-H gel decalcification in AAS systems. The latter (10), in which two slags with differing compositions were cured from 3 to 21 days, confirmed the aforementioned results. It also found that the chemical composition of the starting slag, particularly Al_2O_3 and MgO contents, conditioned the network of the C-A-S-H gel formed, as well as the number of secondary reaction products (hydro-talcite) and consequently its resistance to acid attack. Both studies reported that these materials were more decalcification-resistant than OPC under the same conditions.

Bascarevic et al. (13) conducted a study on acid resistance in alkali-activated fly ash (AAFA) pastes and mortars at curing times of over 28-30 days. These authors observed that acid attack with 6M NH_4NO_3 lowered mechanical strength and induced alkaline and alkaline-earth metal leaching, as well as alterations in the N-A-S-H gel structure that explained the differences in mechanical performance observed.

As these studies were conducted over more than 28 days, however, accurate information on early-age resistance is lacking. An understanding of the short-term interaction between 6M NH_4NO_3 and these alkaline pastes and mortars, as well as of the characteristics of early-age leaching and decalcification, is therefore deemed to be needed. Information on the effect of fly ash chemical and phase composition on leaching is also in order.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

CEM I 52.5R (OPC) commercial cement was used as a reference for comparison to two types of fly ash, FA-1 and FA-2. The chemical composition of these materials, determined as stipulated in European standard EN 196-6, are given in Table 1. Loss on ignition (EN-196-2:2006) was observed to be much higher in FA-2 than FA-1.

Zbadano rentgenograficznie skład fazowy obu popiołów za pomocą aparatu Bruker AXS D8; stosując metodę Rietvelde. Oszacowano zawartość składnika amorficznego według (14). Wyniki podano w tablicy 2.

Popioły aktywowano szkłem wodnym o składzie dostosowanym do składu popiołów, odpowiednio:

FA-1: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,3$ (15)

FA-2: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,0$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,3$ (16)

Proporcje pomiędzy składnikami szkła wodnego i popiołów $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ uwzględniały skład popiołów i aktywatorów. Różnice składu chemicznego popiołów, a szczególnie większa zawartość niespalonego węgla w popiele FA-2 spowodowała różnice wartości modułów $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, które ustalono w taki sposób, aby otrzymać odpowiednio aktywowane i urabialne zaczyny. Zastosowano szkło wodne firmy Merck ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ wynoszącym 3,37 i o gęstości 1,36 g/mL, jak również NaOH firmy Panreac (o czystości 98%).

2.2. Przygotowanie zaczynów i poddanie korozji w 6M roztworze NH_4NO_3

Z zaczynów o stałym stosunku ciecz/substancje stałe wynoszącym 0,40 przygotowano próbki w formie beleczek 1x1x6 cm i przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach przez 24h w temperaturze 22 ± 2 °C nad wodą destylowaną i pozbawioną węglanów, aby zapewnić względną wilgotność na poziomie 99%, jak również uniknąć karbonatyzacji. Następnie próbki po wyjęciu z pojemnika, owijano w folię aluminiową i przechowywano w tych samych warunkach przez 27 dni, w atmosferze azotu.

Próbki zaczynów zawieszano (aby zapewnić równomierny dostęp roztworu) w 6M roztworze NH_4NO_3 o pH wynoszącym 5,2 (17); masa roztworu była dziesięciokrotnością masy próbek. Próbki poddawano działaniu roztworu przez 3, 9 i 21 dni, a pH pozostawało na poziomie nieprzekraczającym 9,25. Tak więc nie było potrzeby uzupełniania roztworu NH_4NO_3 podczas całej próby.

Wszystkie próbki oznaczone odpowiednio t_0 (to znaczy po wstępnym dojrzewaniu wynoszącym 28 dni), jak również przechowywane w roztworze, oznaczone jako t_3 , t_9 i t_{21} , poddawano próbom ściskania w prasie IBERTEX Autotest 200/10. Próbki wysuszone posłużyły do oznaczenia porowatości i rozkładu wielkości porów za pomocą porozymetru rtęciowego Micromeritics 9320 Poresizer.

W celu określenia składu chemicznego roztworów pobierano 20-mL porcje i analizowano je za pomocą spektrometru plazmowego VARIAN 725 ES-ICP.

Wszystkie próbki badano metodą spektroskopii w podczerwieni po zatrzymaniu procesu hydratacji (płukanie w acetonie i etanolu), za pomocą spektrometru NICOLET 6700 FTIR. Widma ^{29}Si i ^{27}Al MAS NMR rejestrowano w spektrometrze Bruker MSL 400. Częstotliwości rezonansowe zastosowane w celu określenia obecności odpowiednio ^{29}Si i ^{27}Al , wynosiły 79,49 Hz i 104.2 Hz; liczba

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY POPIOŁÓW LOTNYCH (W % MASY)

QUANTITATIVE MINERALOGICAL COMPOSITION OF FLY-ASH (WT%)

	FA-1	FA-2
Kwarc / Quartz	5.2	32.7
Mulit / Mullite	9.2	25.8
Magnetyt / Magnetite	0.4	-
Hematyt / Hematite	0.7	1.8
Składnik amorficzny Amorphous content	84.5	39.7

Both fly-ashes were also characterised for mineralogy on a Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer and the results were quantified using the Rietveld method. Amorphous material was also estimated according to literature (14). Results are shown in Table 2.

Two waterglass solutions with the following molar ratios were used to activate the fly ash:

FA-1: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.3$ (15)

FA-2: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.3$ (16)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios were obtained in mixes taking in account the fly ash and activators composition. The variations in the chemical composition of the two types of ash used, and particularly the higher unburnt carbon content in FA-2, called for different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moduli to obtain suitably activated, workable pastes. The commercial (Merck) sodium silicate or waterglass ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) with a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 3.37 and a density of 1.36 g/mL and Panreac (98-% pure) NaOH pellets were used.

2.2. Paste preparation and treatment with a 6M NH_4NO_3 solution

Prismatic specimens measuring 1x1x6 cm were moulded from the three pastes prepared with a liquid/solid ratio of 0.40. For the first 24 hours, the moulded specimens were stored in air-tight receptacles containing distilled and decarbonated water (to ensure a humid atmosphere and prevent carbonation as far as possible) at a temperature of 22 ± 2 °C and a relative humidity of approximately 99%. They were subsequently removed from the moulds, wrapped in aluminium foil and cured in the container under the same conditions for another 27 days. All these operations were conducted in an "atmosbag" that afforded a nitrogen (inert) atmosphere.

The paste specimens cured as described above were suspended (to ensure a uniform attack) in a 6M solution of NH_4NO_3 at a pH of 5.2 (17) weighing 10 times the weight of the specimens. The test times were 3, 9 and 21 days. The pH remained within the range described ($\text{pH} < 9.25$) in the procedure throughout the test with no need to renew the NH_4NO_3 solution.

The t_0 or pre-exposure (throughout this paper: refers to exposure time, not to curing time, which was 28 days for all specimens) as well as the t_3 , t_9 and t_{21} specimens were compressive-strength

zliczeń 800 i 200; czas relaksacji 5s; próbki wirowały z częstością 4 i 12 kHz. Jako wzorce wewnętrzne zastosowano trójmetylosilan i trójchlorek glinu.

Zgłady polerowane próbek badano metodą elektronów wstecznie rozproszonych. Próbki impregnowano żywicą epoksydową, przecinano i napyłano węglem. Obserwacje prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5400 wyposażonego w detektor elektronów wstecznie rozproszonych i analizator rentgenowski firmy LINK-ISIS.

3. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 podano wytrzymałość na ściskanie zaczynów popiołowych w funkcji czasu.

Wytrzymałość na ściskanie próbek po wstępnym dojrzewaniu (t_0) była w przypadku zaczynów AAFA-1 i AAFA-2 odpowiednio o 16% i 92% mniejsza niż wytrzymałość kontrolnego zaczynu cementowego. Wytlumaczyć to można biorąc pod uwagę różnice składu badanych popiołów (tablica 1), a szczególnie różne straty prażenia wynoszące 2,1% w przypadku FA-1 i 14,7% w przypadku FA-2 i wybrany stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w celu aktywacji alkalicznej (18, 19). Według Fernández-Jiménez i Palomo (20) popiół lotny, który w wyniku aktywacji alkalicznej może dać materiał o zadowalających właściwościach mechanicznych powinien spełniać następujące warunki: pozostałość niespalonego węgla mniejsza od 5%, co w przypadku popiołu FA-2 jest przyczyną mniejszej wytrzymałości, zawartość Fe_2O_2 mniejsza od 10%; mała zawartość CaO; zawartość SiO_2 wynosząca od 40% do 50%; 80-90% cząstek mniejszych od 45 μm i duża zawartość fazy amorficznej odnoszą się do popiołu FA-1, natomiast nie dotyczą popiołu FA-2.

Podobnie jak zaczyny żużlowo – alkaliczne badane w pracy wcześniejszej (10), zaprawy popiołowe aktywowane alkalicznie były o wiele bardziej odporne na działanie 6M roztworu NH_4NO_3 , niż zaczyny kontrolne z cementu portlandzkiego. Po trzech dniach oddziaływania tego roztworu wytrzymałość zaczynu AAFA-1 praktycznie nie uległa zmianie (t_0 : 54,6 \pm 0,3 MPa i t_3 : 55,7 \pm 2,35 MPa), a wytrzymałość zaczynu AAFA-2 wzrosła o 143% (t_0 : 4,7 \pm 0,4 MPa i t_3 : 11,4 \pm 1,6 MPa), podczas gdy wytrzymałość zaczynu kontrolnego wynosiła 62% wartości początkowej.

Po 9 i 21 dniach wpływ korozyjny kwaśnego roztworu na zaczyny z AAFA-1 wykazały zmniejszenie wytrzymałości o 10-15% po 21 dniach, jednak zmiana ta była o wiele mniejsza niż w przypadku zaczynu kontrolnego (rysunek 1). Po tym okresie wytrzymałość zaczynu AAFA-2 zwiększała się: po 21 dniach oddziaływania agresywnego roztworu wynosiła około 140 – 160% wytrzymałości początkowej, to znaczy odpowiadającej t_0 .

Wyniki te wykazują, że podczas gdy korozja kwasowa powodowała znaczne uszkodzenia w serii zaczynów z cementu portlandzkiego, to zaczyny z popiołu aktywowanego alkalicznie pod działaniem środowiska kwaśnego wykazywały wzrost lub nieznaczny spadek wytrzymałości, w zależności od rodzaju popiołu i aktywatora.

tested on an IBERTEX Autotest 200/10 test frame. The dried samples were used for the determination of porosity and pore size distribution using a mercury intrusion porosimetry (MIP) Micromeritics 9320Poresizer.

The elemental composition of the ions dissolved in 20 mL aliquots of solution was determined on a VARIAN 725 ES-ICP inductively-coupled plasma optical emission spectrometer.

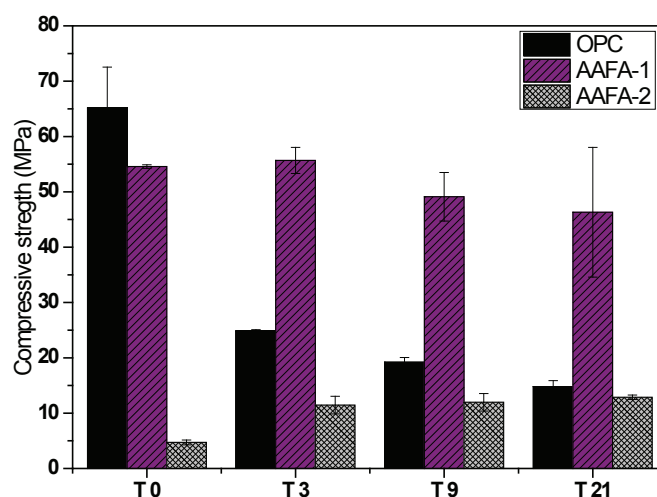
Specimen microstructure was studied at each test time (on samples submerged in acetone/ethanol to detain the reaction) on a NICOLET 6700 FTIR spectrometer. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra were also recorded on a Bruker MSL 400 analyser under the following conditions. For ^{29}Si and ^{27}Al , respectively, the resonance frequency (Hz) was 79.49 and 104.2; the number of acquisitions, 800 and 200; the signal relaxation time (s), 5; the sample spinning rate (kHz), 4 and 12; and the internal standard, trimethyl silane and aluminium trichloride.

Polished surfaces of the samples were also examined with backscattered electron imaging (BSEM). The samples were impregnated with epoxy resin, cut, polished and carbon coated. They were studied with a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope fitted with a solid-state backscattered detector and a LINK-ISIS energy-dispersive X-ray (EDX) microanalyser.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the strength in the three systems at the various test times.

Compressive strength in pre-exposure (t_0) AAFA-1 and AAFA-2 specimens was respectively 16% and 92% lower than in OPC. The explanation for these findings lies in the compositional differences between the two types of fly ash (see Table 1), particularly respecting loss on ignition (2.1% in FA-1 and 14.7 % in FA-2), and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moduli used for alkaline activation (18, 19). Further



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów

Fig. 1. Compressive strength of the three materials studied

Na rysunku 2 pokazano rozkład wielkości porów w zaczynach z cementu portlandzkiego i aktywowanego alkalicznie zaczynu popiołowego AAFA1 przed i po korozyjnym działaniu 6M roztworu NH_4NO_3 . Nie było możliwe zbadanie porowatości zaczynów AAFA-2 z uwagi na znaczny udział dużych porów wypełnionych roztworem, co uniemożliwiało osiągnięcie wymaganego poziomu próżni.

Zaczyny popiołowe AAFA-1 mają większy udział dużych porów niż zaczyny z cementu portlandzkiego. Wskutek oddziaływania roztworu agresywnego porowatość zaczynów z cementu portlandzkiego wzrastała znacznie, podczas gdy porowatość zaczynu popiołowego AAFA-1 zwiększała się nieznacznie (o około 8%) i rozkład wielkości porów praktycznie nie ulegał zmianie. Wyniki te są zgodne z badaniami cech mechanicznych, które wykazały że zmniejszenie wytrzymałości zaczynów z cementu portlandzkiego było o wiele większe niż zaczynów popiołowych AAFA-1.

Oznaczono skład ekstrahentów/roztworów agresywnych po ekstrakcji w celu ustalenia wymywalności poszczególnych pierwiastków. Procentowy udział wylugowanych pierwiastków (wapń, glin, magnez) obliczono na podstawie składu chemicznego materiałów wyjściowych (popioły FA-1 i FA-2) oraz składu produktów reakcji w czasie t_0 (po 28 dniach hydratacji).

Udział procentowy produktów hydratacji oznaczano po zadaniu zaczynów HCl, przy stosunku objętościowym 1:20 (21), co pozwoliło na odseparowanie produktów reakcji (zeolitów i żelu N-A-S-H) rozpuszczalnych w kwasie od pozostałości popiołu - niereaktywnych faz kwarcu i mullitu, stanowiących część nierozpuszczalną. Ubytek procentowy obliczono na podstawie ubytku masy według równań 1 i 2:

$$\text{IR (\%)} = P_{\text{final}}/P_{\text{initial}} \times 100 \quad [1]$$

$$\alpha (\%) = 100 - \text{IR (\%)} \quad [2]$$

gdzie:

P_{initial} – masa początkowa próbki; P_{final} – masa pozostałości nierozpuszczalnej w HCl; IR stanowi udział procentowy nieprzereagowanego popiołu, α jest udziałem procentowym produktów reakcji.

Dodatkowo oznaczono wpływ HCl na popioły nieuwodnione FA-1 i FA-2. Udział procentowy pozostałości nierozpuszczalnej popiołu FA-1 wynosił 90,4%, natomiast w przypadku FA-2 81,5%. Wyniki te korespondują z zawartością niespalonego węgla, który w przypadku popiołu FA-2 uległ rozpuszczeniu w HCl, co uwzględniono przy ocenie stopnia hydratacji.

W tablicy 3 podano udziały procentowe produktów hydratacji w popiołach po hydratacji początkowej t_0 .

W tablicy 4 zestawiono zawartości procentowe wapnia, glinu i magnezu które zostały wylugowane przez 6M roztwór NH_4NO_3 po różnych okresach z zaczynów popiołowych, a także z zaczynu cementowego, według danych Puertas i in. (1). Analizowano zawartość tych pierwiastków ponieważ, jak wynika z literatury (13, 22, 23), berylowce i borowce najłatwiej ulegają wymywaniu z substancji żelowych pod działaniem roztworu agresywnego.

to Fernández-Jiménez and Palomo (20), fly ash able to yield a material with good mechanical properties must meet the following requirements: unburnt carbon percentage under 5% (the much higher value in FA-2 would explain the lower strength observed for this paste); Fe_2O_3 content under 10%; low CaO content; SiO_2 content of 40-50%; 80-90% particles passing the 45 μm sieve; and high amorphous phase content FA-1 complies with all these requisites but not FA-2.

Like the AAS pastes in a prior study (10), the AAFA pastes were much more resistant to the 6M NH_4NO_3 medium than the OPC materials. After just 3 days of interaction, when OPC paste compressive strength had declined by 62 %, the value was practically unaltered in the AAFA-1 pastes (t_0 : 54.6 \pm 0.3 MPa and t_3 : 55.7 \pm 2.35 MPa) and rose by 143 % in the AAFA-2 pastes (t_0 : 4.7 \pm 0.4 MPa and t_3 : 11.4 \pm 1.6 MPa).

At 9 and 21 days of interaction with acid-aggressive solution, the AAFA-1 pastes began to be impacted by exposure to the acid medium, with t_{21} strength declines of 10-15%, although these values were much smaller than observed for OPC (see Figure 1). At these ages, AAFA-2 paste compressive strength, in turn, continued to rise with reaction time: the t_{21} values were (around 140-160%) higher than the strength recorded prior to interaction with the acid medium (t_0).

These results show that whereas acid-induced decay was very intense from the outset in the OPC pastes, in the AAFA pastes the aggressive solution appeared to have different effect (increasing or slightly decreasing) on strength development depending on the fly ash nature and type of activating solution.

Figure 2 shows pore size distribution of OPC and AAFA1 pastes before and after exposure to 6M NH_4NO_3 medium. It was not possible to test AAFA-2 pastes' porosity due to the high content of large pores filled with liquid in these samples, making impossible to achieve necessary vacuum level.

AAFA-1 pastes present greater proportion of large pores than OPC pastes. After interaction with aggressive solution time, porosity of OPC pastes increased significantly, while the increasing in porosity of AAFA-1 pastes is very slight (around 8%) and pore size distribution remains practically constant over time. These results are in accordance with mechanical results, where it was observed that the decay in strength in OPC pastes was much higher than that observed in AAFA-1 pastes.

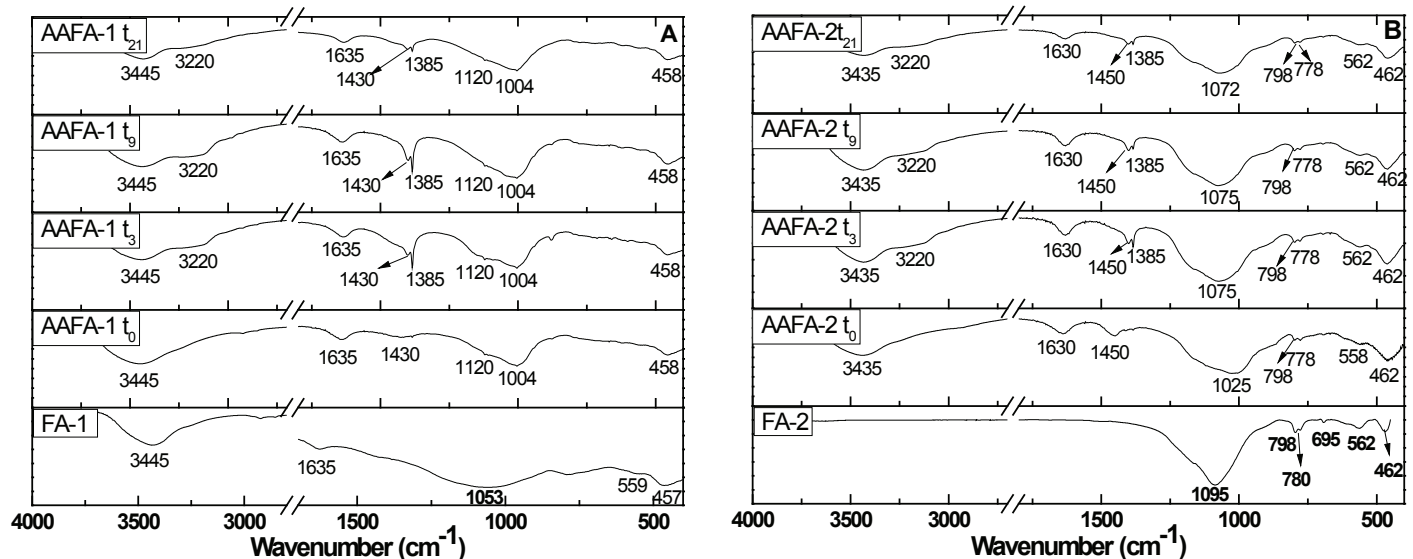
Aliquots of the leachates/aggressive solution were analysed by ICP to determine the proportion of elements that had leached out of the pastes. The percentage of leached elements (calcium, aluminium and magnesium) was calculated from the chemical composition of the starting materials (FA-1 and FA-2) and the percentage of their reaction products at t_0 (after 28 days of hydration).

The percentage of reaction product was calculated by attacking the pastes with 1:20 (v:v) HCl (21), which separates the reaction products (zeolites and N-A-S-H gel) dissolved in the acid from the

Jak wynika z przedstawionych danych, z zaczynu cementowego ulega ekstrakcji więcej składników, niż z zaczynów popiołowych aktywowanych alkalicznie, po poddaniu działaniu 6M roztworu NH_4NO_3 . Porównanie otrzymanych wyników z danymi Puertas i in. (1) wykazuje, że o wiele mniej wapnia ulegało wymyciu z zaczynów popiołowych AAFA-1 i AAFA-2 niż z zaczynu z klasycznego (82%) albo białego cementu portlandzkiego (87%) lub z zaczynu alitu ($\approx 100\%$). Te wnioski należy interpretować biorąc pod uwagę, że zawartość CaO w popiele FA-1 wynosiła 2,7%, a w popiele FA-2 0,8%, podczas gdy wynosi ona około 64,0% w cemencie portlandzkim.

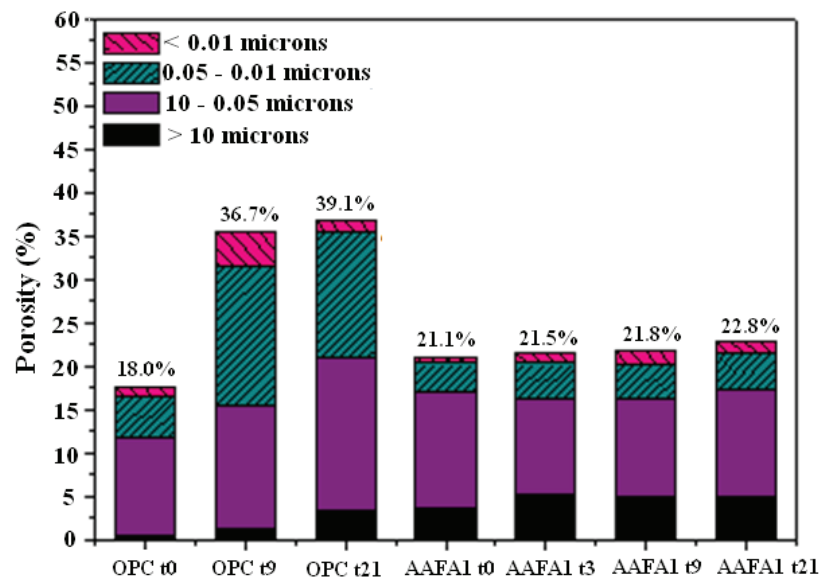
Ilości wapnia i magnezu wmywane z zaczynów popiołowych aktywowanych alkalicznie po korozji w 6M roztworze NH_4NO_3 były relatywnie mniejsze niż w przypadku zaczynów cementowych. Ilość wapnia wmywanego z zaczynów popiołowych AAFA-2 była o około 45-70% mniejsza niż z zaczynu AAFA-1, chociaż w pierwszym nie przekraczała 10% a w drugim 27% zawartości całkowitej; zaczyn cementowy tracił natomiast 82% wapnia. Wymywalność magnezu była mniejsza niż 6%, a glinu mniejsza od 0,1%. Wyniki te, wskazujące na brak glinu w roztworze, wykazują zbieżność z danymi opublikowanymi przez Bascarevica i in. (13). Autorzy ci nie znaleźli glinu w roztworze po poddaniu zaczynów popiołowych aktywowanych alkalicznie działaniu 6M roztworu NH_4NO_3 i wysunęli przypuszczenie, że jony glinu w strukturze zaczynu utworzyły podstrukturę $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ (24).

Widma w podczerwieni popiołów FA-1, FA-2, jak również zaczynów AAFA-1 i AAFA-2 przed i po ekspozycji na działanie agresywnego roztworu NH_4NO_3 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Widma w podczerwieni popiołów FA-1, FA-2 i AAFA-1 i AAFA-2 przed i po działaniu agresywnego roztworu NH_4NO_3 przez 0, 3, 9 i 21 dni (t_0 , t_3 , t_9 and t_{21}): A) popiół FA-1 i zaczyny AAFA-1; B) popiół AF-2 i zaczyny AAFA-2

Fig. 3. FTIR spectra for anhydrous samples and pastes after exposure to an aggressive medium for 0, 3, 9 and 21 days (t_0 , t_3 , t_9 and t_{21}): A) FA-1 and AAFA-1 pastes; B) AF-2 and AAFA-2 pastes



Rys. 2. Rozkład wielkości porów (w μm) w zaczynach z cementu portlandzkiego i popiołu aktywowanego alkalicznie AAFA1

Fig. 2. Pore size distribution (in μm units) of OPC and AAFA1 pastes

unreacted fly ash and non-reactive phases such as quartz and mullite, which remain in the insoluble residue. The percentage decline is computed on the basis of weight loss from Equations [1] and [2]:

$$\text{IR} (\%) = P_{\text{final}}/P_{\text{initial}} \times 100 \quad [1]$$

$$\alpha (\%) = 100 - \text{IR} (\%) \quad [2]$$

where:

P_{initial} is the initial sample weight; P_{final} is the weight of the insoluble residue after the HCl attack; IR is the percentage of unreacted fly ash and α is the percentage of reaction product.

Tablica 3 / Table 3

PROCENTOWANA ZAWARTOŚĆ HYDRATÓW W ZACZYNACH POPIOŁOWYCH AKTYWOWANYCH ALKALICZNIE, PO OKRESIE t_0

PERCENTAGE OF REACTION PRODUCT GENERATED AFTER ALKALINE ACTIVATION OF AAFA PASTES AT t_0

	AAFA-1	AAFA2
Percentage of product, α	23.3%	22.1%

Próbki popiołów FA-1 i FA-2 wykazują obecność pasm odpowiadających asymetrycznym drganiom rozciągającym (ν_3 T-O-T) (T = Si, Al) o liczbie falowej około 1053 cm^{-1} w przypadku FA-1 i 1095 cm^{-1} w przypadku FA-2. Pasma około $450\text{--}465\text{ cm}^{-1}$ są przypisywane drganiom rozciągającym T-O. Kwarc oznaczony metodą dyfrakto-metryczną (tablica 2) potwierdzają pasma 798 cm^{-1} , $780\text{--}788\text{ cm}^{-1}$ i 695 cm^{-1} . W obu popiołach występuje pasmo około 560 cm^{-1} charakterystyczne dla mullitu. Wszystkie te pasma wykazują większą intensywność w przypadku popiołu FA-2. Wyniki badań metodą FTIR są zgodne z wynikami rentgenograficznymi wykonanymi metodą Rietvelde (Tablica 2).

Widma popiołów FA-1 t_0 i FA-2 t_0 IR wykazują obecność pasm odpowiadających asymetrycznym drganiom rozciągającym (ν_3 T-O-T) (T = Si, Al) w innym położeniu niż w przypadku popiołów FA-1 and FA-2. Różne położenia pasm dla popiołów FA-1 i FA-2 wskazują na zróżnicowany stosunek Si/Al w żelu N-A-S-H (25). Fernández-Jiménez i Palomo (25) stwierdzili, że położenie pasm jest związane ze stosunkiem molowym Si/Al w produkcie reakcji (żelu N-A-S-H), a szczególnie z liczbą jonów Al^{3+} . Zmniejszenie kąta w wiązaniu T-O-T, czy zastąpienie Si^{4+} przez Al^{3+} powoduje przesunięcie w kierunku mniejszych liczb falowych. W zaczynach AAFA-2 t_0 centrum pasm odpowiada liczbie falowej 1025 cm^{-1} , co oznacza zwiększenie liczby wiązań Si-O, a więc wzbogacenie żelu w Si, w porównaniu z produktem występującym w zaczynach AAFA-1. Pasma 1004 cm^{-1} w FA-1 oznacza większy udział wiązań Al-O. Pasma opisane liczbą falową w zakresie $457\text{--}462\text{ cm}^{-1}$ w popiołach bezwodnych, przypisane drganiom rozciągającym T-O, zmieniło się nieznacznie wskutek aktywacji alkalicznej. Pasma to

Tablica 4 / Table 4

ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW WYMYWALNYCH W FUNKCJI CZASU DOJRZEWANIA (% MASY)

ELEMENTS IN THE LEACHATE BY REACTION TIME (WT%)

	Time	Calcium	Aluminum	Magnesium
OPC	9 days	70.00	n.d	n.d.
	21 days	82.00	n.d	n.d.
AAFA-1	3 days	10.71	< 0.1	1.26
	9 days	19.22	< 0.1	2.92
	21 days	27.06	< 0.1	5.29
AAFA2	3 days	3.79	< 0.1	0.04
	9 days	10.27	< 0.1	0.16
	21 days	8.75	< 0.1	0.19

Note: n.d.: nie badano/not determined

Additionally, HCl attack was tested over anhydrous FA-1 and FA-2. The percentage of insoluble residue of anhydrous FA-1 was 90.4%, while for FA-2 was 81.5%. These results are in accordance with the higher amount of unburnt carbon of FA-2 which is solubilized by this HCl attack. These results have been taken into account for reaction degree.

Table 3 gives the percentage of reaction products obtained as described for the two types of fly ash at t_0 .

Table 4 lists the percentages of the calcium, aluminium and magnesium elements that leached into the $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ solution at the three test ages, as well as the percentages of the same cations leaching out of the OPC as reported by Puertas et al. (1). The ion content was analysed since, according to the literature (13, 22, 23), alkaline and alkaline earth metals are the elements most readily extracted from gel structures with this aggressive solution.

These findings show that more elements leached out of the OPC than the AAFA pastes after exposure to the $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ solution. A comparison of these findings to the results reported by Puertas et al. (1) revealed that much less calcium leached out of AAFA-1 and AAFA-2 pastes than out of ordinary (82%) or white (87%) Portland cement or C_3S ($\approx 100\%$). Those findings should be interpreted in context that, however, the CaO content in fly ash FA-1 was 2.7% and in FA-2 0.8%, compared to 64.0% in OPC.

While calcium and magnesium leached out of the AAFA pastes after interaction with the $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ solution, the amounts were consistently lower than found for the OPC pastes. The amount of calcium ions leached out of the AAFA-2 pastes was about 4570 % lower than found for the AAFA-1 pastes, although these amounts never exceeded 10 % of the total in the former or 27% in the latter, compared to 82% in OPC. Less than 6 % magnesium and less than 0.1% aluminium was leached out of either of the pastes.

The findings indicating that no aluminium leached out of the AAFA pastes concurred with results reported by Bascarevic et al. (13). Those authors found no aluminium in the leachate after exposing AAFA pastes to $6\text{M NH}_4\text{NO}_3$ and concluded that aluminium ions continued to form part of the paste structure, balancing the charge in extra framework $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ (24).

The FTIR spectra for FA-1, FA-2 as well as pastes AAFA-1 and AAFA-2 before and after exposure to the aggressive NH_4NO_3 solution are reproduced in Fig. 3.

Anhydrous FA-1 and FA-2 exhibited bands for asymmetric stretching (ν_3 T-O-T) (T = Si, Al) around 1053 cm^{-1} for FA-1 and 1095 cm^{-1} for FA-2. Bands around $450\text{--}465\text{ cm}^{-1}$ are assigned to T-O stretching vibrations. The presence of quartz, previously detected by XRD (Table 2) is corroborated by the bands at 798 cm^{-1} , $780\text{--}788\text{ cm}^{-1}$ and 695 cm^{-1} . Also, in both fly ashes the presence of a band around 560 cm^{-1} characteristic of mullite is observed. All these bands are more intense and clear in FA-2 spectrum. This is in accordance with Rietveld analysis (see Table 2).

jest wskaźnikiem amorfizacji próbek i chociaż zawartość substancji amorficznej w wyjściowym popiole zmniejszała się, zastępowana przez amorficzny żel N-A-S-H, to położenie tego pasma w zasadzie nie ulegało zmianie (25). Natomiast szerokie pasmo w zakresie 800-500 cm^{-1} w przypadku FA-1 i 800-562 cm^{-1} w przypadku FA-2, odpowiadające drganiom w tetraedrach Si-O-Al czy Si-O-Si oraz fragmentach sieci glinokrzemianowej (26), zmieniało się wskutek aktywacji alkalicznej. W popiole FA-1 zanikało, a w FA-2 przesunęło się w kierunku mniejszych liczb falowych w wyniku zmian struktury więzby wywołanych aktywacją alkaliczną.

Omawiane metody badań nie wykazały zmian w strukturze faz w zaczynach AAFA-1 wskutek działania roztworu agresywnego. Pasma odpowiadające asymetrycznym drganiom T-O-T (T = Si, Al) ν_3 nie były przesunięte, co potwierdzały wyniki otrzymane metodą ICP-OES: to znaczy, że w 6M roztworze NH_4NO_3 nie zachodziło wymywanie glinu z żelu N-A-S-H. Natomiast stwierdzono zmiany położenia pasm odpowiadających asymetrycznym drganiom ν_3 wiązania T-O-T (T = Si, Al) w widmach zaczynów AAFA-2. Po 3 dniach korozji w roztworze agresywnym stwierdzono przesunięcie pasma z 1025 cm^{-1} (t_0) na 1075 cm^{-1} (t_3 do t_9) oraz 1072 cm^{-1} (t_{21}), co oznaczało powstawanie w żelu znacznej liczby wiązań Si-O.

Mechanizm prowadzący do zwiększenia zawartości krzemu w żelu N-A-S-H może być podobny do opisywanego w zeolitach procesu „de-aluminizacji”. Jon NH_4^+ w roztworze agresywnym wywołuje zwiększenie zawartości jonów wodorowych w żelu, poprzedzające wydzielanie gazowego amoniaku. Zwiększenie zawartości jonów wodorowych osłabia wiązania Al-O i w obecności wody jony glinu wydzielają się z żelu do roztworu i przechodzą w wodorotlenki glinu. Luki w strukturze zajmowane są przez jony krzemu migrujące z innych miejsc w więzbie żelu lub z roztworu w porach (27).

Na rysunku 4 przedstawiono widma ^{27}Al MAS NMR bezwodnych popiołów FA1 i FA2 oraz zaczynów AAFA-1 i AAFA-2, przed i po poddaniu korozji w kwaśnym roztworze.

W widmach obu popiołów stwierdzono trzy grupy sygnałów: i) przy przesunięciu chemicznym od 30 do 80 ppm, z maksimum około 60-70 ppm, obejmujące pasma przypisywane glinowi o koordynacji tetraedrycznej (Al (Td)) (sygnał „niebieski”); II) sygnał z maksimum około 30 ppm odpowiadający pentaedrycznej koordynacji glinu (Al(P)) (sygnał „czerwony”) oraz III) sygnał w zakresie od 20 do 20 ppm, z którym związany jest Al (Al (Oh)) (sygnał „szary”), oktaedryczną koordynacją. W popiole FA-2 występuje zwiększony udział składników krystalicznych, ponieważ sygnał odpowiadający 1 ppm (Al (Oh)), przypisywany konfiguracji właściwej dla mullitu (14), wykazuje większą intensywność i jest wyraźniejszy niż ten sam sygnał w widmie popiołu FA-1. Obecność mullitu potwierdzono również w badaniach metodą FTIR i rentgenograficznie. Metodą tą określono zawartość mullitu wynoszącą 25,8% w przypadku FA-2 i 9,2% w przypadku FA-1 (Tablica 2).

Widma ^{27}Al MAS NMR zaczynów przed zanurzeniem w roztworze agresywnym, a więc zaczyny po wstępnym dojrzewaniu przez okres t_0 , zawierały glin o koordynacji zarówno tetraedrycznej jak

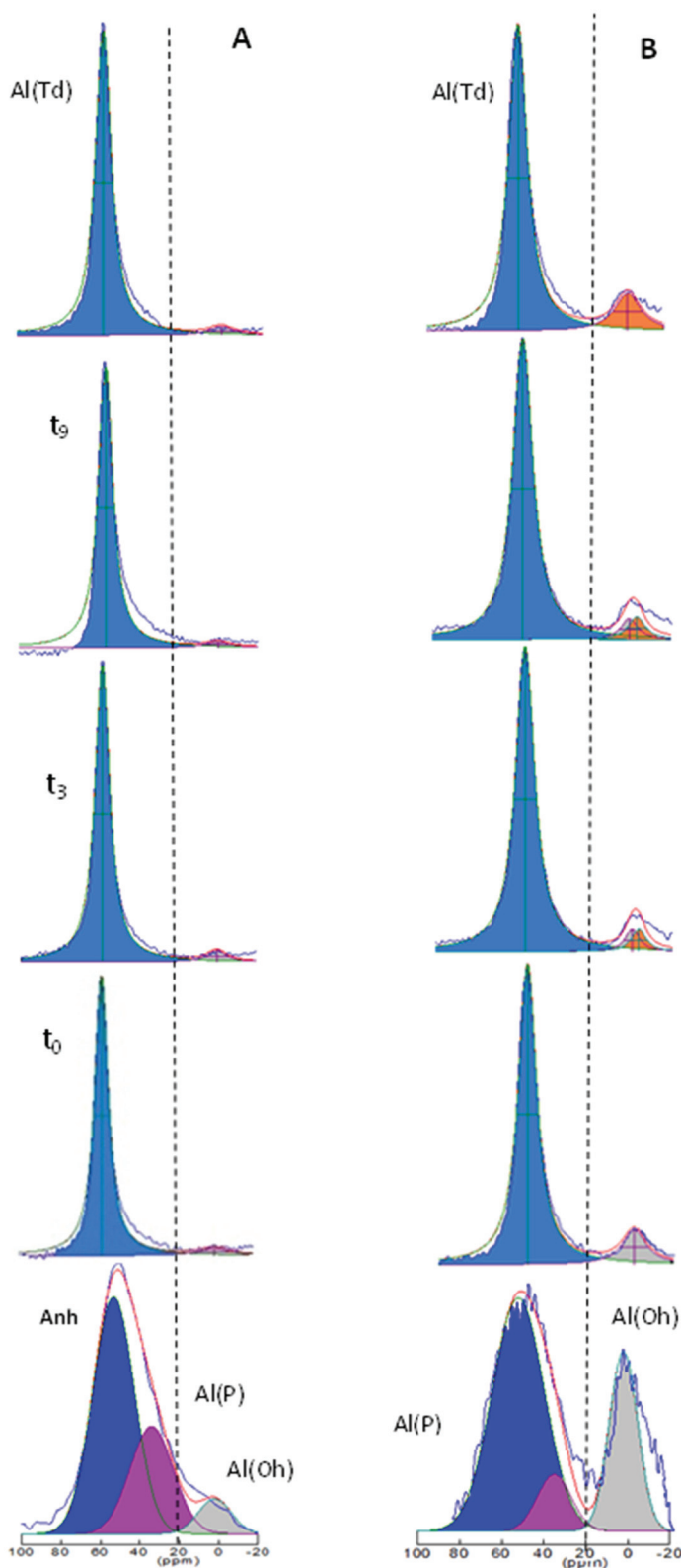
FA-1 t_0 and FA-2 t_0 IR spectra exhibited bands for asymmetric stretching (ν_3 T-O-T) (T = Si, Al) with different positions with respect to anhydrous FA-1 and FA-2. The different positions of those bands in FA-1 and FA-2 pastes implied that the N-A-S-H gels formed had different Si/Al ratios (25). Fernández-Jiménez and Palomo (25) found that the exact position of that band was determined by the Si/Al ratio in the reaction products (N-A-S-H gel) and more specifically by the number of Al^{3+} atoms. By reducing the angle in the T-O-T bond, the replacement of Si^{4+} with Al^{3+} induced a shift in the respective band to lower wavenumbers. In the AAFA-2 t_0 pastes, the band was// centred over 1025 cm^{-1} , denoting a larger number of Si-O bonds and therefore a higher-Si gel than formed in the AAFA-1 pastes. The 1004 cm^{-1} band, for FA-1, denoted a higher proportion of Al-O bonds. The band at 457-462 cm^{-1} in the anhydrous fly ashes, assigned to T-O stretching vibrations, barely changed with alkaline activation. This band is indicative of sample amorphisation: although the amount of amorphous material in the initial fly ash declined, as it was replaced by amorphous material of the N-A-S-H gel, the position of the band remained essentially unvaried (25). On the contrary, the wide band at 800-500 cm^{-1} in FA-1 and 800-562 cm^{-1} in FA-2, associated with the vibrations in Si-O-Al or Si-O-Si tetrahedra and fragments of aluminosilicates (26), was affected by alkaline activation. It disappeared in FA-1 and shifted to lower wavenumbers in FA-2 due to the aforementioned changes induced in this type of structures by alkaline activation.

This technique revealed no relevant changes in the AAFA-1 pastes after contact with the aggressive solution. The T-O-T (T = Si, Al)-generated ν_3 asymmetric stretching band did not shift, confirming the ICP-OES observations: i.e., that the 6M NH_4NO_3 solution was unable to extract aluminium from N-A-S-H. On the contrary, changes were observed in the ν_3 asymmetric stretching band for T-O-T (T = Si, Al) bonds on the spectra for the AAFA-2 pastes. After the first 3 days of interaction with the aggressive solution, the band was found to shift from 1025 cm^{-1} (t_0) to 1075 cm^{-1} (t_3 and t_9) and 1072 cm^{-1} (t_{21}), denoting the formation of a larger number of Si-O bonds in the gel.

The mechanism governing the rise in silicon content in the N-A-S-H gel may have been similar to the process described for zeolite 'de-aluminisation'. The NH_4^+ in the aggressive solution would induce gel protonation, followed by the release of gaseous ammonia. Such protonation would weaken the Al-O bonds, so that in the presence of water Al ions would migrate from the crystalline network as aluminium hydroxide hydrates. The voids in the network would be occupied by silicons either migrating from other positions or taken up from the pore solution (27).

Figure 4 depicts the ^{27}Al MAS NMR spectra for anhydrous FA1 and FA2 and pastes AAFA-1 and AAFA-2 (before and after acid-treatment).

Three distinct regions were observed on the spectra for the two types of anhydrous fly-ash: i) at 30 to 80 ppm, centered around 60-70 ppm containing the bands attributed to tetrahedrally coordinated aluminium (Al (Td)) (blue signal); II) a region centered around



Rys. 4. Widma ^{27}Al MAS NMR dla A) FA1 i zaczynów AAFA-1 oraz B) FA2 i zaczynów AAFA-2

Fig. 4. ^{27}Al MAS NMR spectra for A) FA1 and AAFA-1 pastes and B) FA2 and AAFA-2 pastes

też oktaedrycznej, o czym świadczą sygnały przesunięcia chemicznego odpowiednio przy 57,93 ppm („niebieski”) i 0 ppm („szary”), przypisywane jonom glinu w hydratatach – żel N-A-S-H i zeolity, lecz także w pierwotnym mullicie.

30 ppm corresponding to pentaedral aluminium (Al(P)) (purple signal) and iii) at 20 to 20 ppm, with bands assigned to octahedrally coordinated Al (Al (Oh)) (grey signal). The presence of higher amount of crystalline compounds in fly ash FA2 is observed, as band centered on 1 ppm (Al (Oh)) associated with the elements present in mullite (14), has higher intensity and is better defined than in the fly ash FA1. The presence of mullite was also detected on FTIR spectra and in Rietveld analysis, with higher amount 25.8% for FA2 than in FA1 (9.2%) (Table 2).

The ^{27}Al MAS NMR spectra for the pre-exposure pastes (t_0 pastes) revealed the presence of both tetra- and octahedrally coordinated aluminium as bands centred over 57.93 (blue signal) and 0 (grey signal) ppm, respectively, associated with the aluminium in the reaction products (N-A-S-H gel and zeolites) and in mullite.

The band attributed to Al (Td) barely shifted throughout the acid test in either type of ash (Fig. 4), again confirming that although the gel structure changed after acid treatment, the aluminium remained tetrahedrally coordinated. Palacios and Puertas (28) found that the aluminium in AAS pastes continued to be tetrahedrally coordinated after accelerated carbonation of the materials. They associated that observation with the possible formation of aluminium oxides or aluminium hydroxides with Al (Td). These NMR findings also support the hypothesis set out in the discussion of the FTIR results, according to which the formation of an Al-O vibration band at around 973 cm^{-1} might be attributed to the formation of aluminium hydroxides.

Two signals on the spectra for the AAFA-2 pastes attributable to octahedral aluminium were observed: one at 0 ppm, associated with mullite, and another, a new signal, at 2 ppm, related to the presence of an aluminium hydroxide (29).

Figure 5 depicts the deconvoluted ^{29}Si MAS NMR spectra, while Table 5 lists the ppm values and attributions for 0-, 3-, 9- and 21day fly ash pastes.

^{29}Si NMR MAS spectra of both anhydrous fly ashes (Figure 5) show seven components, centered -87.5 ppm (red signal) signal corresponds to the mullite present in the fly ash, the signals detected at -83 ppm, -91.8 ppm, -96.9 ppm and -103 ppm (grey signals) corresponding to the vitreous starting material and finally, signals at lower displacements, -108.0 -114.0 ppm ppm (Q^4 (OAl)) (blue signals) correspond to different crystalline phases of silica (30, 31, 32).

Four signals appeared on the ^{29}Si MAS NMR spectra for the two AAFA pastes at t_0 , centred over 89, 95, 99, 104. These signals were attributed to four possible species with Q^4 (mAl) units ($m = 4, 3, 2, 1$) in the aluminosilicate N-A-S-H gel generated during the alkaline activation of fly ash (32). Four other signals were also present. The first was centred over 85.0 ppm, attributed to less condensed species present in

Tablica 5 / Table 5

ZESTAWIENIE WIDM ²⁹Si MAS NMR DLA ZACZYNÓW AAFA-1 I AAFA-2DECONVOLUTION OF BANDS ON ²⁹Si MAS NMR SPECTRA AAFA-1 AND AAFA-2 PASTES

t		Q ⁴ (4Al)r	Q ³ (3Al)	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)/Q ⁴ (quartz)		Q ⁴ (silica gel)
0	ppm	-85.0	-87.0	-89.7	-94.2	-99.1	-104.4	-109.1	-108.0	-114.1
	W	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	1.9	1.0	12.1	16.9	24.3	20.2	16.0	0.7	7.0
3	ppm	-84.8	-87.2	-89.7	-94.7	-99.6	-104.4	-108.8	-108.0	-114.5
	W	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	5.3	1.3	16.2	17.2	24.7	14.9	12.8	0.6	7.1
9	ppm	-85.5	-87.2	-90.0	-94.7	-99.9	-105.1	-109.8	-108.0	-114.0
	W	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	1.5	0.7	11.4	17.6	23.9	21.9	12.9	0.5	9.5
21	ppm	-85.5	-87.2	-89.9	-94.9	-100.0	-105.1	-109.1	-108.0	-114.0
	W	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	4.1	0.8	13.9	18.7	22.5	18.7	13.1	0.5	7.5
0	ppm	-84.3	-87.2	-90.0	-94.4	-98.3	-102.0	-105.5	-108.0	-111/-114
	W	3.0	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	4.7	3.2	14.4	18.0	23.1	13.8	11.	4.2	7.3
3	ppm	–	-87.2	-90.6	-94.6	-98.7	-102.0	-105.5	-108.0	-110/-114
	W	–	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	–	2.7	9.9	12.6	17.3	17.5	15.9	5.5	18.6
9	ppm	–	-86.7	-90.5	-95.0	-98.7	-101.8	-105.0	-107.9	-111/-115
	W	–	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	–	2.5	8.6	12.9	16.1	15.7	16.7	7.3	20.2
21	ppm	–	-86.7	-90.6	-95.0	-99.0	-102.3	-105.8	-108.3	-111/-115
	W	–	2.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	4.0
	I	–	2.6	7.9	11.7	17.2	17.2	17.6	6.7	19.0

Uwaga: r: grupy silanolowe (32); W = szerokość; I = intensywność

Note: r: residual silanol groups (32); W = width; I = intensity

Pasma przypisywane Al (Td), ulegające nieznacznemu przesunięciu z czasem korozji zaczynów w środowisku kwaśnym w przypadku obu popiołów (rysunek 4), stanowią dalsze potwierdzenie zachowywania przez glin koordynacji tetraedycznej pomimo zmian struktury więzby żelu pod działaniem kwasu. Palacios i Puertas (28) stwierdzili, że glin w zaczynach żuźlowych występuje w koordynacji tetraedycznej, nawet gdy zaczyn poddawany jest przyspieszonej karbonatyzacji. Autorzy ci przypisali to powstawaniu wodorotlenku glinu. Wyniki badań metodą NMR potwierdzają też hipotezę powstałą podczas dyskusji wyników FTIR, zgodnie z którą pasmo przypisywane drganiom rozciągającym wiązania Al-O o liczbie falowej 973 cm⁻¹ może pochodzić od wodorotlenku glinu.

Widmo NMR zaczynów AAFA-2 wskazuje na obecność glinu w koordynacji oktaedycznej, o czym świadczą następujące sygnały: jeden o przesunięciu 0 ppm, wynikający z obecności mullitu i inny o przesunięciu 2 ppm, odnoszący się do wodorotlenku glinu (29).

Na rysunku 5 przedstawiono dekonwolucję widm ²⁹Si MAS NMR, a w tablicy 5 zestawienie wartości przesunięcia chemicznego i ich przypisanie określonym konfiguracjom w zaczynach popiołowych po 0-, 3-, 9- i 21 dniach przetrzymywania w środowisku kwaśnym.

the system or even to residual silanol groups (32). The second, centred over 87.5 ppm, was assigned to the Q³ (3Al) units in the mullite present in fly ash FA-2 and two signals at 109 ppm and 108 ppm, characteristics of the Q⁴ units (0Al) in the aluminosilicate N-A-S-H gel or in quartz). Lastly, the group of signals between 111 and 115 ppm was associated with the Q⁴ (0Al) units present in high-silicon, silica gel-like reaction products (13, 32, 33).

The N-A-S-H gel in the AAFA-1 pastes at t₀ had 29.0 % Q⁴(4Al) + Q⁴(3Al) units compared to 44.5 % Q⁴(2Al) + Q⁴(1Al) units. These differences of intensity in high-aluminium and high-silicon units are consistent with observations reported by Criado et al. (21). These authors studied the relative intensities of the Q⁴ units in connection with the amount of soluble silica used to activate the fly ash. They found that the inclusion of small amounts of the compound, such as present in fly ash FA-1, yielded an early age gel with a predominance of aluminium-rich units (Gel 1) which over time evolved into a gel with more high-silicon units (Gel 2), due to gel reorganisation.

The proportions were more balanced in the AAFA-2 pastes, at 32.4 versus 36.9%. Nonetheless, since the FTIR analyses (Figure 3) assigned the vibration band centred over 1025 cm⁻¹ to T-O (T = Si, Al) units, identified with N-A-S-H gel formation, and since at

Widma ^{29}Si NMR MAS popiołów bezwodnych (rysunek 5) wskazują na obecność siedmiu sygnałów: sygnał o przesunięciu odpowiednio -87,5 ppm („czerwony”), związany jest z fazą mullitową w popiele; sygnały o przesunięciach -83 ppm, -91,8 ppm, -96,9 ppm, -103 ppm („szare”) związane są z substancją szklaną, sygnały o przesunięciu -10 - 114 ppm (Q^4 (0Al)) („niebieskie”) świadczą o niewielkiej zawartości krystalicznych form krzemionki (30, 31, 32).

Widma ^{29}Si MAS NMR zaczynów AAFA po okresie dojrzewania t_0 wykazują występowanie czterech sygnałów dpowiadających przesunięciu chemicznemu o -89, 95, 99, i 104, ppm. Sygnały te przypisano czterem możliwym koordynacjom jonu glinu Q^4 (mAl), gdzie $m = 4, 3, 2, 1$ w glinokrzemianowym żelu N-A-S-H, powstałym wskutek aktywacji alkalicznej popiołów (32). Występują również cztery inne sygnały. Pierwszy z nich o przesunięciu chemicznym 85 ppm, przypisać można luźniejszej więźbie lub nawet rezydualnym grupom silanolowym (32). Drugi, z maksimum 87,5 ppm, przypisano koordynacji Q^3 (3Al) w mullicie w popiele FA-2, jak również odnotowano dwa sygnały 109.0 ppm i 108.0 ppm, typowe dla koordynacji Q^4 (0Al) w żelu glinokrzemianowym N-A-S-H lub w kwarcu. Grupa sygnałów pomiędzy 111 i 115 ppm związana jest z koordynacją Q^4 (0Al), występującej w żelu o dużej zawartości krzemu (13, 32, 33).

Zawartość żelu N-A-S-H w zaczynach AAFA-1 po okresie t_0 była na poziomie 29% w koordynacji $Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$ w porównaniu z 44,5 - procentowym udziałem $Q^4(2Al) + Q^4(1Al)$. Takie różnice w zawartości (w spektroskopii NMR abundancji) tetraedrów w fazach bogatych w glin i krzem są zbieżne z wynikami Criado i in. (21). Autorzy ci badali względne intensywności odpowiadające abundancji koordynacji Q^4 w funkcji ilości rozpuszczalnej krzemionki, zastosowanej jako aktywatora popiołu. Wymienieni autorzy stwierdzili, że wtrącenia niewielkich ilości związku takiego, który występuje w popiele FA-1, powodowały w początkowym etapie hydratacji tworzenie się żelu z przewagą tetraedrów glinu (żel 1), który z czasem przekształcał się w żel z większym udziałem tetraedrów krzemowych (żel 2).

W zaczynach AAFA-2 udziały obu rodzajów żelu były bardziej zrównoważone (32,4% do 36,9%). Niemniej jednak, ponieważ analizy metodą FTIR (rysunek 3) wykazały obecność pasm 1025 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym wiązania T-O-T ($T = \text{Si, Al}$) oznaczającego utworzenie żelu N-A-S-H, i ponieważ pasmo to jest bliskie pasmu żelu krzemionkowego, to spory udział więźby o dużej zawartości glinu w zaczynach może wynikać z nieprzereagowanego popiołu i powstawaniu żelu N-A-S-H o małej zawartości glinu. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze badania, w których popiół FA-2 o mniejszej zawartości reaktywnego Al_2O_3 i o większym stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ daje po aktywacji alkalicznej zaczyn o mniejszej zawartości żelu N-A-S-H.

Środek ciężkości widm zaczynów po okresie t_0 znajduje się przy przesunięciach chemicznych 100 ppm dla zaczynu AAFA-1 i 98 ppm w przypadku zaczynu AAFA-2. Podczas gdy w przypadku zaczynów AAFA-1 poddanych korozji 6M roztworem NH_4NO_3 nie stwierdzono zmiany tego położenia, to dla zaczynów AAFA-2

Tablica 6 / Table 6

UDZIAŁ PROCENTOWY ^{29}Si NMR MAS $Q^4(4Al)$ LUB $3Al$) GRUP W ZACZYNACH a) AAFA-1 I b) AAFA-2

PERCENTAGE of ^{29}Si NMR MAS $Q^4(4Al)$ OR $3Al$) UNITS FOR a) AAFA-1 AND b) AAFA-2 PASTES

	AAFA1	AAFA2
t_0	29.0	32.4
t_3	33.4	22.5
t_9	29.0	21.5
T2	31.6	19.6

that position these units would be closer to a silica gel, the large proportion of high-aluminium units in these pastes may have been due to the presence of unreacted fly ash and the formation of an aluminium-low N-A-S-H gel. These results confirm what was observed previously, that FA-2 ash with a lower content of reactive Al_2O_3 and a higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the activator, results in less content of N-A-S-H gel.

The centre of gravity on the spectra for the t_0 pastes was located at 100 ppm in the AAFA-1 pastes and at 98 ppm in the AAFA-2 pastes. While no variation was observed in the AAFA-1 pastes after exposure to 6M NH_4NO_3 , in the AAFA-2 pastes it shifted by 2 ppm, i.e., toward richer in silicon gel (Figure 5). This was consistent with the FTIR findings (Figure 3), where the vibration band characteristic of the T-O units ($T = \text{Si, Al}$) remained invariable throughout the 21 days of the trial in the AAFA-1 pastes but shifted toward higher values closer to silica gel in the AAFA-2 pastes.

Table 6 shows the intensity variation in high aluminium ^{29}Si NMR MAS units ($Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$) in AAFA pastes before and after contact with 6 M NH_4NO_3 solution.

In Table 6 it can be seen that the sum of the high aluminum units remains substantially constant in AAFA-1 pastes with time. However in AAFA-2 pastes the attack by the aggressive solution leads to a decrease of high aluminium contents.

The intensity of the signals between 111 and 114 ppm, associated with the Q^4 units in silica gel, rose by 160%, in AAFA-2 pastes. This gel might induce phase agglutination, which would explain the slight rise in the mechanical strength observed in these pastes with reaction time.

Figure 6 shows micrographs for both AAFA pastes at t_0 as well EDX microanalysis. Obvious differences are observed between both AAFA pastes. N-A-S-H gel of AAFA-1 presents a Si/Al ratios of approximately 2 while the N-A-S-H gel obtained from the alkali activation ash FA-2 is composed mainly of silicon.

The high content of silicon in the cementitious matrix from AAFA-2 t_0 paste is in accordance with FTIR results, where it was observed that (ν_3 T-O-T) ($T = \text{Si, Al}$) band was centred over 1025 cm^{-1} , denoting a larger number of Si-O bonds and therefore a higher in silica gel. Furthermore, these results confirm the hypothesis that

zaznaczyła się zmiana przesunięcia o 2 ppm, co odpowiada żelowi o większej zawartości krzemu (rysunek 5). Wynik ten jest spójny z wynikami badań metodą FTIR (rysunek 3), wykazującymi, że pasma przypisywane drganiom rozciągającym wiązań T-O-T (T = Si, Al) nie zmieniają położenia w przypadku zaczynów AAFA-1 poddawanych korozji w środowisku kwaśnym, natomiast zaczyny AAFA-2 wykazują przesunięcie w kierunku większych wartości, typowych dla żelu krzemionkowego.

W tabelicy 6 przedstawiono zmiany intensywności sygnałów w przypadku żelu o dużej zawartości glinu ($Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$) w widmach ^{29}Si NMR MAS zaczynów popiołowych przed i po korozji w 6-M roztworze NH_4NO_3 .

Dane zawarte w tabelicy 6 wykazują, że suma udziałów koordynacji tetraedrycznej glinu pozostaje w zasadzie na stałym poziomie w przypadku zaczynu AAFA-1. Jednakże, w zaczynach AAFA-2 działanie roztworu agresywnego prowadzi do zmniejszenia udziału tetraedrów o dużej zawartości glinu.

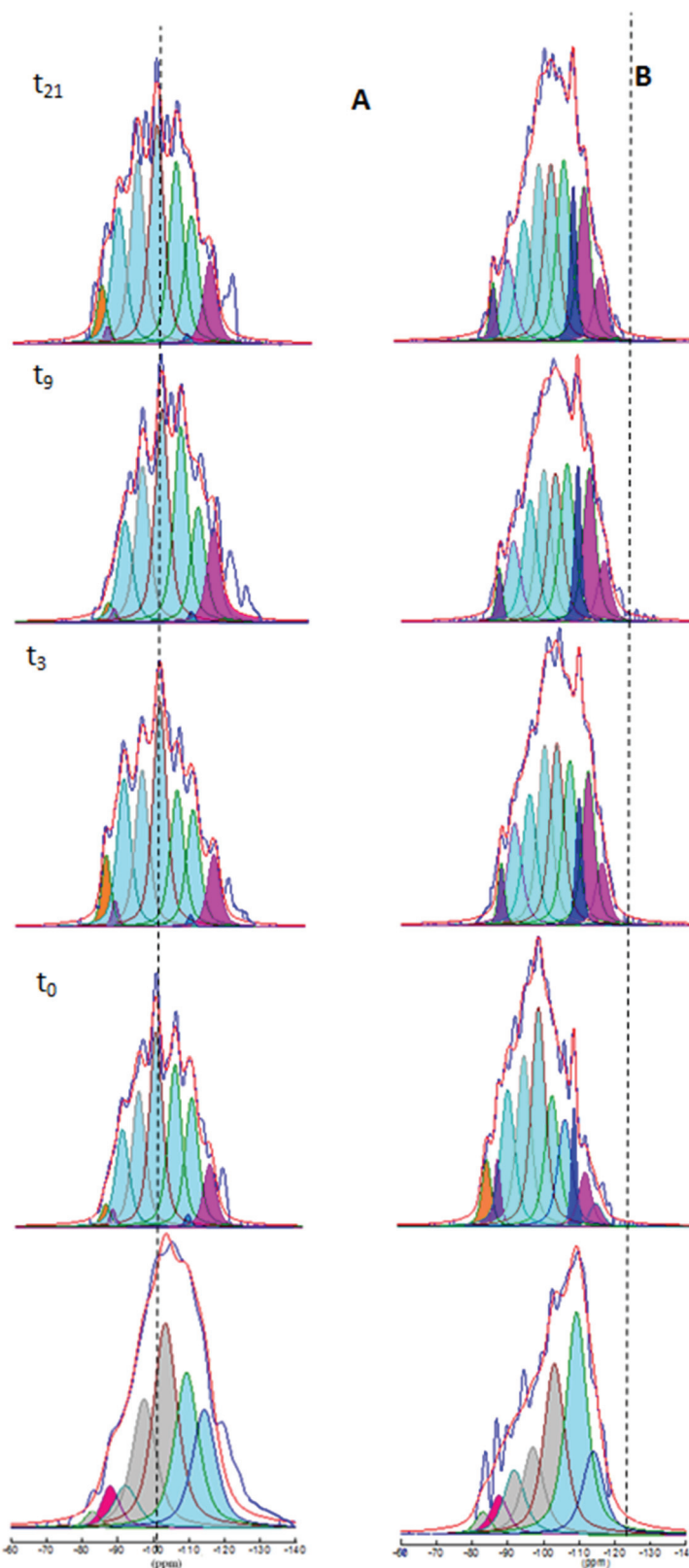
Intensywność sygnałów pomiędzy 111 i 114 ppm, powiązanych z udziałem koordynacji Q^4 w żelu krzemionkowym, wzrosła w zaczynie AAFA-2 o 160%. W żelu tym mogła nastąpić aglutynizacja, co tłumaczyłoby niewielki wzrost wytrzymałości w funkcji czasu.

Na rysunku 6 pokazano mikrostrukturę wraz z mikroanalizami rentgenowskimi w mikroobszarach w zaczynach AAFA, po okresie dojrzewania t_0 . Widoczne są różnice; żel N-A-S-H w zaczynie AAFA-1 wykazuje stosunek Si/Al równy w przybliżeniu 2 podczas gdy żel w zaczynie z popiołu FA-2 złożony jest głównie z Si.

Duża zawartość krzemu w matrycy zaczynu AAFA-2 po okresie t_0 wynika z badań metodą FTIR, podczas których znaleziono silne pasmo przypisywane drganiom rozciągającym ν_3 (T-O-T; T = Si, Al) z maksimum przy liczbie falowej 1025 cm^{-1} , należące do wiązań Si-O, a więc żelu bogatego w Si. Ponadto wynik ten potwierdza hipotezę, że większość tetraedrów Q^4 (mAl), wykrytych poprzez dekonwolucję widma ^{29}Si MAS NMR tych zaczynów pochodzi od niezhidratyzowanej pozostałości substancji popiołowej, a nie od produktów reakcji.

Po 3 dniach przechowywania w roztworze agresywnym skład matrycy zaczynowej jest prawie taki sam jak przed rozpoczęciem korozji (rysunek 7). W zaczynie AAFA-1 stosunek Si/Al pozostaje taki sam wykazując, że po tym okresie roztwór agresywny nie spowodował jeszcze zmian żelu N-A-S-H. Co więcej, zaczyny AAFA-2 zachowują bardzo duży stosunek Si/Al, co świadczy o dużej zawartości krzemu w żelu.

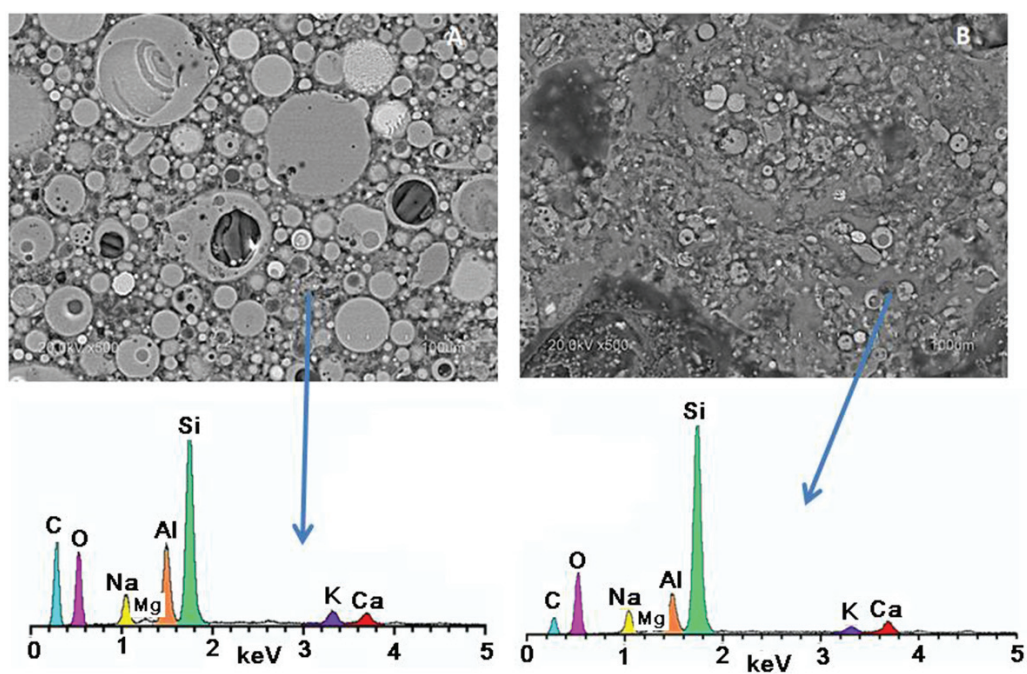
Po 21 dniach korozji w roztworze kwaśnym zaczynów AAFA-1 i AAFA-2 występują jedynie niewielkie zmiany mikrostruktury (rysunek 8).



Rys. 5. Widma ^{29}Si MAS NMR dla A) FA1 i zaczynów AAFA-1 oraz B) FA2 i zaczynów AAFA-2

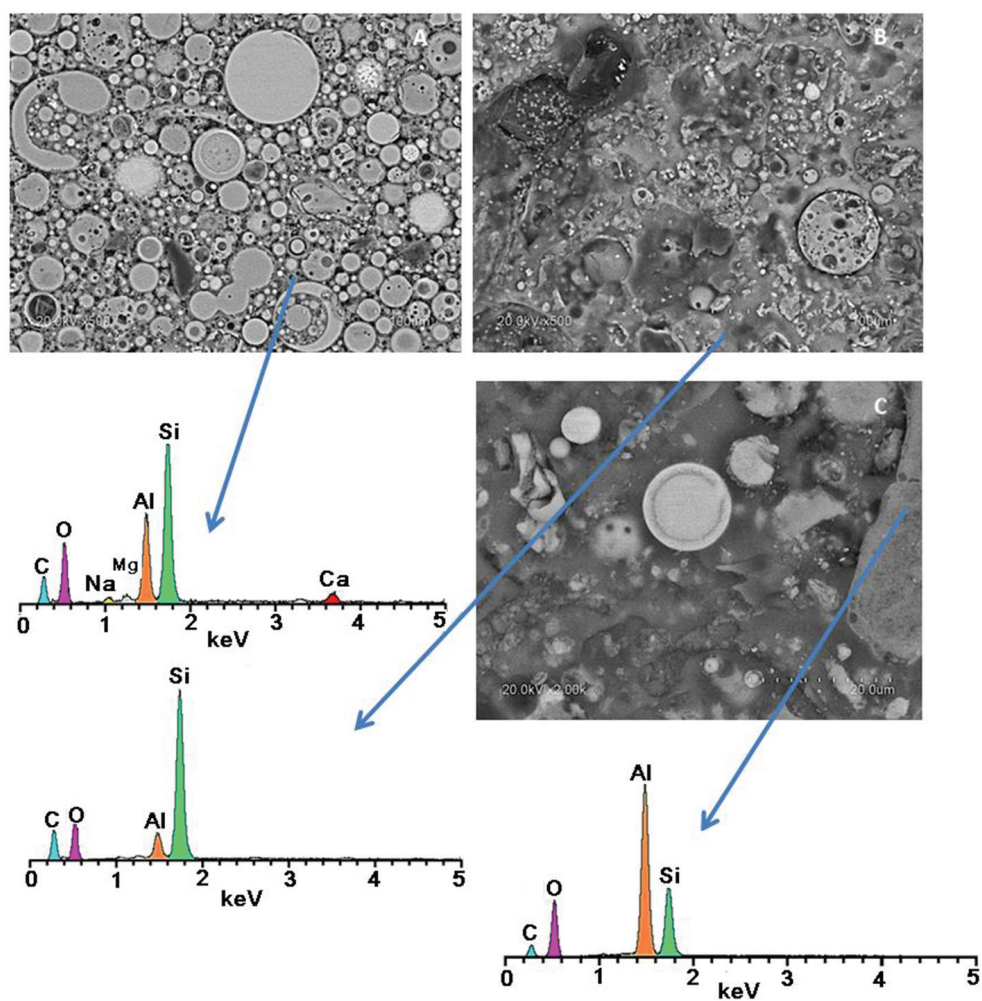
Fig. 5. ^{29}Si MAS NMR spectra for A) FA1 and AAFA-1 pastes and B) FA2 and AAFA2 pastes

most of Q^4 (mAl) units detected by deconvolution of the spectra of ^{29}Si MAS NMR in these pastes were due to anhydrous fly ash not to the formation of products reaction therein.



Rys. 6. Mikrostruktura i mikroanalizy rentgenowskie żelu N-A-S-H po trzech dniach korozji t_3 ; A) zaczyn AAFA-1 i B) zaczyn AAFA-2

Fig. 6. Micrographs and microanalysis of NASH gels at t_3 of A) AAFA-1 and B) AAFA-2 pastes



Rys. 7. Mikrostruktura i mikroanalizy rentgenowskie żelu N-A-S-H po czasie espozycji t_{21} ; A) zaczyn AAFA-1 i B) zaczyn AAFA-2.

Fig. 7. Micrographs and microanalysis of NASH gels at t_{21} of A) AAFA-1 and B and C) AAFA-2 pastes

Mikroanalizy rentgenowskie żelu N-A-S-H w zaczynie AAFA-1 t_{21} wykazują nieznaczny spadek zawartości glinu, w porównaniu z zaczynami po 3 dniach (t_3) korozji w roztworze agresywnym i mniejszy stosunek molowy Si/Al niż próbki wyjściowej (t_0). Dane te są zgodne z oznaczeniami metodą ^{29}Si MAS NMR (tablice 5 i 6). Intensywność sygnałów odpowiadających tetraedrom (Q4 (4Al) i (3Al)) wzrasta w próbkach po 3 dniach przechowywania w środowisku kwaśnym, w porównaniu do próbek wyjściowych, a następnie maleje w przypadku próbek po 21 dniach przechowywania (t_{21}).

W zaczynach AAFA-2 t_{21} występują hydraty o pokroju płytkowym, bogate w glin. Jest to spójne z wynikami badań metodą ^{27}Al NMR (rysunek 4), wskazującymi na powstawanie wodorotlenku glinu, w którym glin występuje w koordynacji oktaedrycznej.

4. Wnioski

Zaczyny popiołowe aktywowane alkalicznie ulegają niewielkim zmianom w 6M roztworze NH_4NO_3 , w okresie do 21 dni; zmiany te są o wiele mniejsze niż w przypadku zaczynu z cementu portlandzkiego lub zaczynu żuźlowego aktywowanego alkalicznie, a dojrzewającego w tych samych warunkach. Jest to spowodowane różnicami w składzie i strukturze więzby w żelach C-S-H i C-A-S-H, a więc w zaczynach z cementu portlandzkiego i żuźlowego aktywowanych alkalicznie, jak również właściwościami żelu N-A-S-H w zaczynach popiołowych.

Reaktywność i więzba powstającego żelu N-A-S-H oraz jego trwałość w środowisku kwaśnym zależą od składu chemicznego popiołu lotnego i aktywatora. Zaczyny AAFA-1 wykazują nieznaczny spadek wytrzymałości po 21 dniach przechowywania w środowisku kwaśnym. Natomiast w przypadku zaczynów AAFA-2, które miały bardzo małą wytrzymałość przed badaniem i sporządzone zostały z popiołu o dużych stratach prażenia, działanie środowiska kwaśnego przyczyniło się do niewielkiego wzrostu wytrzymałości, nadal znacznie mniejszego niż w przypadku zaczynów AAFA-1. Efekt ten można wytłumaczyć tworzeniem się żelu bogatego w Si, który powoduje aglutynację składników zaczynu.

Po 21 dniach zanurzenia zaczynów popiołowych aktywowanych alkalicznie w roztworze agresywnym roztwór ten zawierał znacznie mniej wapnia i magnezu niż roztwór w zaczynie z cementu portlandzkiego. Z żelu N-A-S-H we wszystkich zaczynach popiołowych aktywowanych alkalicznie, poddawanych działaniu 6M roztworu NH_4NO_3 nie był wmywany glin. W badaniach metodami NMR i FTIR ustalono, że w wyniku działania roztworu NH_4NO_3 na zaczyny popiołowe aktywowane alkalicznie powstawał żel N-A-S-H, bogaty w krzemionkę.

Doświadczenia wykazały również, że aczkolwiek glin nie przechodził w zaczynach popiołowych do roztworu, to jednak został częściowo wbudowany w żel N-A-S-H.

After 3 days in contact with the aggressive dissolution, the composition of the matrix is almost the same (Figure 7). In AAFA-1, the Si/Al ratio is the same, indicating that after three days of attack, the aggressive dissolution appears not to affect N-A-S-H gel. Moreover AAFA-2 pastes maintain a very high Si/Al ratio, which can be due to the formation of a silica gel-type or a gel with very high silicon content.

Finally, after 21 days in contact with aggressive solution, minor changes are observed (Figure 8) in AAFA-1 and AAFA-2 pastes.

Microanalysis of AAFA-1 t_{21} pastes shows a slight decrease in the aluminum content of the N-A-S-H gel with respect to t_3 , and with lower Si/Al ratio than in t_0 . These data agree with those found by ^{29}Si MAS NMR (see Table 5 and Table 6). The intensity of (Q4 (4Al) and (3Al)) units increase from t_0 to t_3 and then decrease in t_{21} .

In AAFA-2 t_{21} pastes, aluminum rich plates are found. This is consistent with that observed by ^{27}Al NMR (Fig. 4), regarding the formation of compounds i.e. aluminum hydroxides in which aluminum is found to be in octahedral coordination.

4. Conclusions

Although AAFA pastes were altered slightly when exposed to a 6M NH_4NO_3 solutions, but the alterations were much less intense than in OPC and AAS pastes under the same experimental conditions. The explanation lies in the compositional and structural differences between the C-S-H and C-A-S-H gels in OPC and AAS pastes and the N-A-S-H gels in AAFA pastes.

The chemical composition of the starting fly ash and the activating solution are governing the reactivity and therefore in the structure of the N-A-S-H gels formed as well as in their stability in an acidic solution. The AAFA-1 pastes exhibited a slight decline in strength after 21 days of exposure. In contrast, in the AAFA-2 pastes, with a very high loss on ignition, which exhibited very low mechanical strength prior to the attack, strength rose slightly, while remaining consistently lower than in the AAFA-1 pastes. The explanation for this lies in the formation of a high-Si gel that prompted agglutination of the phases present in the paste.

When the AAFA pastes had been exposed to an aggressive solution for 21 days, the leachate contained calcium and magnesium in consistently lower amount than found in OPC paste leachates. No aluminium was leached out of the N-A-S-H gel in any of the pastes after exposure to the 6M NH_4NO_3 aggressive solution during 21 days. Further to NMR and FTIR analysis, the direct effect of the attack on AAFA pastes was the formation of higher-silica N-A-S-H gel.

This study shows that while no aluminium leached into the aggressive solution, it was partially extracted from the N-A-S-H gel.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Gospodarki Hiszpanii w ramach projektu BIA2013-47876-C2-1-P.

Acknowledgements

This research was funded by the Spanish Ministry of Economy under project BIA2013-47876-C2-1-P.

References / Literatura

1. F. Puertas, S. Goñi, M. S. Hernández, C. Varga, A. Guerrero, "Comparative study of accelerated decalcification process among C_3S , grey and white cement pastes.", *Cem. Concr. Compos.*, **34**, 3, 384-391 (2012).
2. A. W. Harris, M. C. Manning, W. M. Tearle, C. J. Tweed, "Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels.", *Cem. Concr. Res.*, **32**, 731-746 (2002).
3. K. Haga, S. Sutou, M. Hironaga, S. Tanaka, S. Nagasaki, "Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste.", *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1764-1775 (2005).
4. Y. Luna-Galiano, A. Cornejo, C. Leiva, L. F. Vilches, C. Fernández-Pereira, "Properties of fly ash and metakaolin based geopolymer panels under fire resistance tests, *Mater. Construcc.*, 65 [319], e059 <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.06114>.
5. R. A. Robayo, R. Mejía de Gutiérrez, M. Gordillo, "Natural pozzolan- and granulated blast furnace slag-based binary geopolymers, *Mater. Construcc.*, 66 [321], e077. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2016.03615>.
6. C. Shi, J. A. Stegemann, "Acid corrosion resistance of different cementing materials.", *Cem. Concr. Res.*, **30**, 803-808 (2000).
7. F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro.", *Mater. Constr.*, 45, 239, 53-64 (1995).
8. A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M. W. Grutzeck, "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin." *Cem. Concr. Res.*, **29**, 7, 997-1004 (1999).
9. S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, J. L. Provis, "Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids.", *J. of Sustainable Cement-Based Materials*, 1, 3, 138-151 (2012).
10. C. Varga, M. M. Alonso, R. Mejía de Gutierrez, J. Mejía, F. Puertas, "Decalcification of alkali-activated slag pastes. Effect of the chemical composition of the slag.", *Mater. Struct.*, **48**, 541-555 (2015).
11. A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez, (2014). "A review on alkaline activation: new analytical perspectives.", *Mater. Constr.*, **64**, 315, 1-24 (2014).
12. M. M. Komljenovic, Z. Bascarevic, N. Marjanovic, V. Nikolic, "Decalcification resistance of alkali-activated slag.", *J. Hazard. Mater.*, 233-234, 112-121 (2012).
13. Z. Bascarevic, M. M. Komljenovic, Z. Miladinovic, V. Nikolic, N. Marjanovic, Z. Zujovic, R. Petrovic, "Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers.", *Construc. Build. Mat.*, 41, 570-579 (2013).
14. A. G. De la Torre, S. Bruque, M. A. G. Aranda, "Rietveld quantitative amorphous content analysis"., *Journal Applied Crystallography*, **34**, 196-202 (2001).
15. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry", *Mater. Construc.*, **58**, 291, 35-52 (2008).
16. J. M. Mejía, E. Rodríguez, R. Mejía de Gutierrez, N. Gallego, "Preparation and characterization of a hybrid alkaline binder based on a fly ash with no commercial value.", *J. Cleaner Production*, **104**, 346-352 (2015).
17. F. H. Heukamp, F. J. Ulm, J. T. Germain, "Mechanical properties of calcium-leached cement pastes. Triaxial stress states and the influence of the pore pressures.", *Cem. Concr. Res.*, **31**, 767-774 (2001).

18. J. J. Trochez, R. Mejía de Gutiérrez, J. Rivera, S. A. Bernal, "Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios", *Mater. Construc.*, **65**, 317, 1 - 11 (2015).
19. A. Tawfik, F. Abd El-Raouf, K. J. D. MacKenzie, S. Komarneni, "K-Based Geopolymer from Metakaolin: Roles of K/Al Ratio and Water or Steam Curing at Different Temperatures", *Mater. Construc.*, **66** [322], e081 (2016).
20. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Characterization of fly ashes: potencial reactivity as alkaline cements", *Fuel*, **82**, 2259-2265 (2003).
21. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, "Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study", *Microporous and Mesoporous Mater.*, 106, 180 – 191 (2007).
22. O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, J. Subrt, "Metal Ions as Probes for characterization of geopolymer materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**,9, 3052-3057 (2008).
23. P. Sakama, O. Bortnovsky, J. Dederek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, "Geopolymer based catalyst-New group of catalytic materials", *Catal. Today*, 164, 92-99 (2011).
24. S. Malola, S. Svelle, F. Lønstad Bleken, O. Swang, "Detailed reaction paths for zeolite dealumination and desilication from density functional calculations.", *Angew. Chem. Int.*, **51**, 652 – 655 (2012).
25. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure", *Microporous and Mesoporous Mater.*, 86, 207-214 (2005).
26. J. A. Gadsden, *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Butterworth & CO Publishers, London 1975.
27. G. Engelhardt, D. Michel, *High resolution solid-state of silicates and zeolites*, John Wiley and Sons Ed., London 1987.
28. M. Palacios, F. Puertas, "Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 10, 3211 - 3221 (2006).
29. P. Pena, J. M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turillas, I. Sobrados, J. Sanz, "Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures", *J. Solid State Chem.*, **181**, 1744 - 1752 (2008).
30. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, "Characterization of fly-ashes: potential reactivity as alkaline cements", *Fuel*, **82**, 2259-2265 (2003).
31. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, "Alkaline activation of fly ashes: a NMR study of the reaction products", *J. of American Ceramic Society*, **87**, 1141-1145 (2004).
32. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR survey", *Microporous Mesoporous Mat.*, 109, 525-534 (2008).
33. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microporous and Mesoporous Mat.*, 91, 111-119 (2006).