

Juan He<sup>1,\*</sup>, Jun Cai<sup>2,3</sup>, Junhong He<sup>4</sup>

<sup>a</sup> College of Material and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, China

<sup>b</sup> Department of Urban and Rural Development & Management Engineering, Shangluo University, Shangluo, China

<sup>c</sup> Department of Civil Engineering, Shantou University, Shantou, China

<sup>d</sup> Mathematics Department, Baoji University of Arts And Sciences, Baoji, China

## Badania początkowego okresu hydratacji spoiw żuźlowo – alkalicznych

### A study on early hydration of alkali-activated slag cement

**Słowa kluczowe:** aktywowany alkalicznie cement żuźlowy, aktywator, ciepło hydratacji

**Keywords:** Alkali-activated slag cement, Activator, Hydration heat

#### 1. Wprowadzenie

Alkalicznie aktywowane spoiwa żuźlowe [AASŻ] uważane się za rodzaj przyjaznego środowisku materiału wiążącego. Mają one inny w porównaniu z cementem portlandzkim [CP] skład fazowy (1,2). Szybkość hydratacji AASŻ i twardnienia oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie materiału stwardniałego są duże (3-6). Różne aktywatory wpływają w różny sposób na więźbę szkła w żuźlu, a przez to na szybkość hydratacji i narastania wytrzymałości. Jako aktywatory AASŻ najczęściej stosuje się wodorotlenek sodu [NH] i szkło wodne [WG] ze względu na dostępność i względnie małe koszty (7). Wodorotlenek sodu jako dobry aktywator hydratacji żuźła wielkopieczowego odkrył Kühl (8) w 1907 roku i opatentował tę technologię produkcji cementu żuźlowego.

Wielu naukowców badało czas wiązania i właściwości mechaniczne AASŻ ze szkłem wodnym. Bakharev (3) wykazał, że przy dużym module szkła wodnego wytrzymałość wczesna jest mniejsza, a czas wiązania znacznie się skraca. Przy dużych stężeniach alkaliów, żuźel aktywowany roztworem krzemianu sodu wykazuje znaczny skurcz i zachowuje się jak szybko wiążący cement. Fernando i in. (4) wskazują, że zastosowanie szkła wodnego o wyższym module zapewnia większy stopień przereagowania żuźła. Živica (9) badał wpływ aktywatora na czasy wiązania i urabialność mieszanek z AASŻ. Dane doświadczalne wykazały, że czas wiązania spoiw żuźlowych aktywowanych krzemianem sodu jest krótszy, natomiast przy aktywacji węglanem lub wodorotlenkiem sodu dłuższy. K. Darko, Z. Branislav (10) badali szybkość wydzielania ciepła w czasie hydratacji alkalicznie aktywowanych żuźli i zauważyli, że proces hydratacji był kontrolowany zawarto-

#### 1. Introduction

As a kind of environmentally friendly cementitious material, alkali-activated slag [AAS] cement has different phase composition from ordinary Portland cement [OPC] (1, 2). The hydration and hardening rate of AAS cement is fast and the compressive strength is high (3-6). Different activators have different decomposition action on slag glass network, and also has different effect on the hydration process and strength development. Sodium hydroxide [NH] and water glass [WG] are the most commonly used activators because of their availability and relatively low cost (7). Sodium hydroxide as slag hydration activator was found by Kühl (8) in 1907 and patented the technology of slag cement production with NaOH addition.

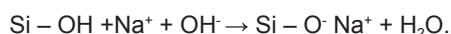
Many researchers studied setting time and mechanical properties of the water glass-activated AAS. According to Bakharev (3), at a high modulus, early strength decreased, and the setting time is significantly shortened. At high concentrations of alkalis, the slag activated with the sodium silicate solution is found to have a high shrinkage and behaves like a fast-setting cement. But Fernando et al. (4) point out that higher modulus of water glass allows to obtain higher hydration level. Živica (9) studied the effect of activator on setting time and workability of AAS system. Experimental results show that setting time of sodium silicate-activated slag cement is the shortest, while setting time of slag cement activated by sodium carbonate and sodium hydroxide is a little longer. K. Darko, Z. Branislav (10) analyzed the heat release in alkali-activated blastfurnace slag, and have noticed that the hydration process was influenced by the sodium content and the silica modulus [Ms]. The higher Na<sub>2</sub>O and Ms were related to higher degree of hydration.

\* Autor do korespondencji: E-mail address: hejuan9595@126.com

\* Corresponding author. E-mail address: hejuan9595@126.com

ścią sodu i modułem krzemowym szkła wodnego [MK]. Większy stopień hydratacji wiązano z większą zawartością Na<sub>2</sub>O i modułem krzemionkowym. Według tych badaczy, proces hydratacji zaczyna się od zrywania wiązań Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al oraz Al-O-Si, czemu odpowiada początkowy efekt wydzielania ciepła. Kolejne efekty powiązane są z tworzeniem się warstwy Si-Al na całej powierzchni ziaren żużla a następnie z powstawaniem produktów hydratacji.

Dent Glasser i Kataoka (11) opisali szczegółowo ten proces wykazując, że rozpoczyna się jako typowa reakcja kwasu z zasadą; wodorotlenki sodu lub potasu reagują z grupami silanolowymi



Druga faza reakcji polega na zrywaniu mostków tlenowych:



Diamond i in.(12) stwierdzili, że jony sodu mogą dyfundować głęboko do szkła i powodują jego przemianę w krzemian sodu, rozpuszczalny w wodzie.

Powyższe badania wskazują na zależność czasu wiązania i wytrzymałości mechanicznej od rodzaju użytego aktywatora. Jednocześnie wykazują, że nie każdy aktywator jest równie aktywny wobec każdego żużla i należy go dobierać indywidualnie. W niniejszej pracy badano chiński żużel pochodzący z Chongqing. Badano wpływ rodzaju aktywatora, modułu krzemowego szkła wodnego oraz ilości alkaliów na szybkość wydzielania ciepła i czas wiązania.

## 2. Doświadczenia

### 2.1. Materiały

Granulowany żużel wielkopieczowy, użyty do badań pochodził z Chongqing Iron & Steel Co. Plant. Gęstość właściwa żużla wynosiła 2,85 g·cm<sup>-3</sup> a powierzchnia właściwa 453 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>. Skład chemiczny żużla przedstawiono w tabelicy 1. Moduł tlenkowy [(CaO+MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(SiO<sub>2</sub>+MnO+TiO<sub>2</sub>)], moduł aktywności [(CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], i moduł aktywności [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>] wynosiły odpowiednio 1,83, 1,07 i 0,37. Skład fazowy przedstawiono na dyfraktogramie na rysunku 1. Główną fazą występującą w badanym żużlu jest faza szklista. Zawartość faz krystalicznych [ok. 6%] obliczono na podstawie dyfraktogramu, przy użyciu programu MDI Jade 6.5.

Jako aktywatory stosowano roztwory szkła wodnego i wodorotlenku sodu. Użyto typowego, przemysłowego szkła wodnego, którego właściwości podano w tabelicy 2. Stosowane NaOH, o czystości

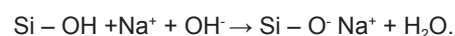
Tabela 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ŻUŻLA

CHEMICAL COMPOSITIONS OF SLAG

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Straty prażenia / LOI
Żużel, % mas. / Slag, mas%	30.97	11.40	37.59	1.79	7.60	0.22	0.66	0.37	1.01

According to these authors (10), the process begins with the slag glass network decomposition by breaking down the bridging oxygens Si-O-Si, Al-O-Al and Al-O-Si, related to the initial peaks on heat of hydration curve, and then a second family of peaks occurs due to the formation of a Si-Al layer all over the surface of slag grains and, finally, the formation of the hydration products. Dent Glasser et al.(11) described this process in details showing that it starts by sodium ions by the typical acid-base reaction, in which silanol groups react with sodium or potassium hydroxide:



The second reaction stage consists in breaking of oxygen bridges;



Diamond et al.(12) found that sodium ions can diffuse deeply into the glass and are transforming the glass into the sodium silicate, soluble in water.

According to all above studies, setting time and mechanical properties undergo different variation with different activators, which indicates that slag possesses selectivity to activator, and different slag has its suitable activator. In this study, blast furnace slag from Chongqing area was selected. The effect of activator type, modulus of water glass and alkali equivalent on setting time was studied from the point of view of heat of hydration as well as setting time.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The ground granulated blastfurnace slag was obtained from Chongqing Steel and Iron Group; it has the specific gravity of 2.85 g·cm<sup>-3</sup> and specific surface area of 453 m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>. The main chemical composition of the slag is shown in Table 1. The quality index [(CaO+MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(SiO<sub>2</sub>+MnO+TiO<sub>2</sub>)], basicity index [(CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], and activity index [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>] is 1.83, 1.07 and 0.37 respectively. An XRD pattern of slag is shown in Fig.1. The main phase in slag is glass and the crystals content is about 6 % as determined by XRD analysis software MDI jade 6.5.

Activators used were water glass and sodium hydroxide solution. WG is a kind of industrial product, its chemical composition and physical properties are shown in Table 2. NaOH is caustic soda flakes came from Deyang, Sichuan Province, with the purity of 99% NaOH. It was blended with water glass to adjust the modulus [Ms] of WG solution [molar ratio of SiO<sub>2</sub> to Na<sub>2</sub>O] to be 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0 and 2.2 respectively. A NaOH solution with the concentration of 30% was prepared beforehand. Tap water was used in our experiments.

99%, to przemysłowa soda kaustyczna w formie płatków z Deyang, z prowincji Sichuan. NaOH mieszano ze szkłem wodnym w celu uzyskania pożądanego modułu krzemowego. Sporządzono szkła wodne o modułach: 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 1,8; 2,0; i 2,2. Roztwór NaOH o stężeniu 30% przygotowano odpowiednio wcześniej. Do badań użyto wody wodociągowej.

## 2.2. Metody badań

Czas wiązania badano według chińskiej normy GB/T1346-2011. Przygotowano zaczyny o stosunku wodno-spoiwowym 0,25; natomiast aktywator dodawano w ilościach 3%, 4%, 5% i 6%, podawanych jako ekwiwalent  $\text{Na}_2\text{O}$ , w stosunku do masy żużla. Użyto szkła wodnego o modułach: 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 1,8; 2,0; i 2,2.

Do badania szybkości wydzielania ciepła hydratacji AASŻ stosowano odpowiednio dostosowany kalorymetr TAM Air [TA Instruments]. Badania wykonano na 5 gramowych próbkach o  $w/s=0,45$ . NaOH dodawano w postaci stałej.

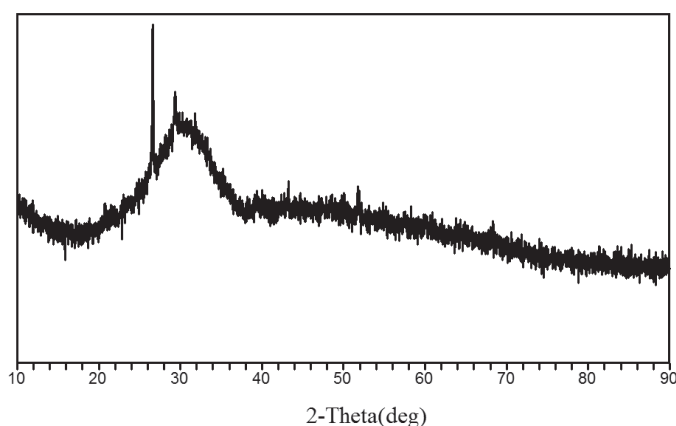
## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Czas wiązania

#### 3.1.1. Wpływ modułu szkła wodnego na czas wiązania

Na rysunku 2 przedstawiono zależność czasu wiązania zaczynów AASŻ od modułu krzemowego użytego szkła wodnego, przy stałym 4% udziale  $\text{Na}_2\text{O}$ . Zmiany modułu w zakresie od 0,8 do 2,0 powodowały stopniowe zwiększanie czasu wiązania zaczynów AASŻ ze zwiększaniem się modułu. Moduł większy od 2,0 powodował gwałtowne zwiększenie czasu wiązania, co jest w zgodności z wynikami Ma i in. (13). Wykazał on w swoich badaniach, że moduł szkła wodnego w zakresie od 1,0 do 1,75 nie powoduje znacznego opóźnienia, natomiast moduł większy od 2,25 wydłuża czas wiązania zauważalnie.

Porównując czasy początku i końca wiązania zaczynów z AASŻ, zaczyn ze szkłem wodnym o module 0,5 wykazuje wyraźnie dłuższe czasy wiązania w odniesieniu do zaczynów ze szkłem o modułach 0,8 i większych. Nie jest to zgodne z wyjaśnieniami, o wpływie jonów  $\text{OH}^-$  na czasy wiązania, proponowanymi przez Ma (13). Rodzaj i ilość jonów krzemianowych w fazie ciekłej zmienia się ze zmianą modułu krzemowego szkła. Przy małym module alkaliczność układu zwiększa się, a ilość jonów krzemianowych maleje. W początkowym okresie hydratacji zachodzi głównie reakcja anionów  $[\text{SiO}_4]^-$ , pochodzących ze szkła wodnego, z kationami  $\text{Ca}^{2+}$  pochodzącymi z powierzchni ziaren żużla (14,15), więc mniejsza dostępność jonów krzemianowych powoduje wolniejsze powstawanie fazy C-A-S-H. Większe pH roztworu stabilizuje również roztwór szkła wodnego. W związku z powyższym początkowy i końcowy czas wiązania zaczynów AASŻ aktywowanych szkłem wodnym o małym module [ $M_s = 0,5$ ], są znacznie dłuższe. W przypadku gdy moduł szkła wodnego wynosi więcej niż 0,8, pH fazy ciekłej maleje, co z kolei wpływa niekorzystnie na rozpuszczanie się żużla. Ze wzrostem modułu szkła zmniejsza się stężenie



Rys. 1. Dyfraktogram żużla

Fig. 1. XRD pattern of slag

Tablica 2 / Table 2

### SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI SZKŁA WODNEGO

#### CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF WATER GLASS

$\text{SiO}_2$ %	$\text{Na}_2\text{O}$ %	MK Ms	Stopnie Baume Baume degree °Bé	Gęstość Density g/cm <sup>3</sup>
26.49	9.95	2.75	40.0	1.405

## 2.2. Methods

Setting time of AAS paste was tested according to Chinese Standard GB/T1346-2011. Pastes were tested at water/binder ratio equal 0.25 and activator dosages equal to 3%, 4%, 5%, 6%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  by slag mass was used. The modulus of WG was 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0 and 2.2 respectively.

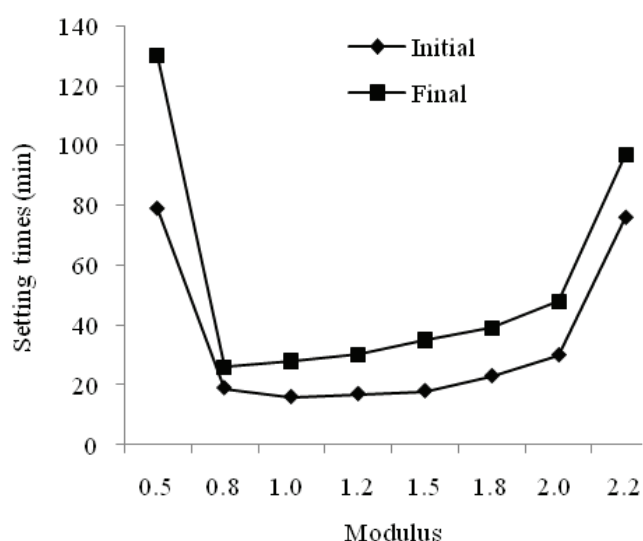
The heat of hydration testing equipment [TAM Air and its supporting experimental method] was adopted for this measurements. Slag samples of 5 g were used to prepare pastes of water/binder ratio of 0.45. NaOH was added in the form of powder.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Setting time

#### 3.1.1. Effect of WG modulus on setting time

Fig. 2 presents the setting time of pastes activated with WG of different modulus with constant 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  content. In the range of 0.8~2.0, with the increase of modulus, initial and final setting time of AAS paste increases gradually. When modulus is higher than 2.0, the setting time increases considerably, which is similar to Ma (13) test results. His results indicate that when modulus of WG increased within the range 1.0~1.75, there was no obvious retarding effect, while for the modulus higher than 2.25, setting time increased greatly (13).



Rys. 2. Wpływ modułu krzemowego szkła wodnego na czasy wiązania zaczynów z AASZ [4% Na<sub>2</sub>O]

Fig. 2. The influence of modulus of WG on setting times of AAS paste [4% Na<sub>2</sub>O]

monomerów [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> a ilość polimerów się zwiększa, co pociąga za sobą zmniejszenie się ilości tlenów kończących elementy więźby szkła, a tym samym czas wiązania się wydłuża (9,15,16). Tak więc podsumowując, proces hydratacji w przypadku aktywacji szkłem wodnym przebiega najszybciej, gdy moduł krzemowy mieści się w zakresie od 1,0 do 2,0. Moduł zasadowości szkła wodnego może być elementem regulującym czasy wiązania w przypadku cementów opartych na AASZ.

### 3.1.2. Wpływ rodzaju aktywatora i zawartości Na<sub>2</sub>O na czas wiązania

Z wykresu przedstawionego na rysunku 3 wynika, że zaczyny z AASZ aktywowane szkłem wodnym o zawartości Na<sub>2</sub>O w zakresie 3~6% masy żużla, wykazują nieznaczne wydłużenie czasów wiązania wraz ze zwiększaniem się ilości Na<sub>2</sub>O. Dla przykładu, przy dodatku 3% Na<sub>2</sub>O początek wiązania następował po 17 a koniec po 21 minutach, natomiast w przypadku dodatku 6% Na<sub>2</sub>O odpowiednio po 26 i 36 minut. Uzyskane wyniki są zgodne z badaniami Fu i in. (17), jednak stoją w sprzeczności z innymi pracami (5,6,8) dotyczącymi wpływu całkowitej zawartości alkaliów na szybkość polimeryzacji [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> i [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>.

Fu w swoich badaniach (17) wykazał, że gdy w dodatku szkła wodnego o module 1,3 zwiększona zostanie ilość alkaliów z 6% do 12% czasy początku i końca wiązania zmieniają się odpowiednio ze 160 minut na 342 minut i ze 199 minut na 389 minut. Cengiz i in. (5) w swojej pracy wykazali, że początek i koniec czasów wiązania AASZ aktywowanych szkłem wodnym i NaOH są znacznie krótsze niż w przypadku zaczynów cementowych. Koniec czasu wiązania skraca się ze zwiększeniem zawartości sodu w aktywatorze. J. J. Chang (6) badał stosowanie aktywatorów, zawierających SiO<sub>2</sub> i Na<sub>2</sub>O. Znalazł zależność pomiędzy ilością aktywatora a początkiem i końcem czasu wiązania. Kiedy stężenie aktywatora

Compared with the AAS paste activated with WG of Ms = 0.8, initial and final setting time of AAS paste activated with WG of Ms = 0.5 increases markedly [Fig.2]. It is not in agreement with explanation of hydroxyl ions influence on setting time proposed by Ma et al. (13). Silicate ions type and its quantity changes when modulus of WG is varying. While modulus is low, liquid alkalinity becomes higher and content of silicate ions is lower. In the early hydration stage, the main reaction is with the [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> anions from WG and Ca<sup>2+</sup> dissolved from the surface of slag grains, (14, 15) so lower availability of silicate ions is unfavorable for the formation of the C-A-S-H. Also, the higher the liquid alkalinity, the more stable is the WG solution. On this account, initial and final setting times of AAS paste activated with WG of low modulus [Ms = 0.5] are much longer. When modulus is higher than 0.8, liquid alkalinity becomes lower, which is unfavorable for the dissolution of slag. With the increase of modulus of WG, its monomeric [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> ions concentration become reduced, and the content of polymers increases, so in the silica-oxygen network the terminal oxygens are reduced, thereby setting time is prolonged (13, 15, 16).

Therefore, it can be assumed that for activator best performance, reasonable modulus of WG is between 1.0 and 2.0. Modulus of WG can be used to some extent as a setting time regulator in the case of AAS cements.

### 3.1.2. Effect of activator type and Na<sub>2</sub>O equivalent on setting time

It can be seen from Fig. 3 that for AAS paste activated with WG, in the range of 3%~6% Na<sub>2</sub>O, initial and final setting times increase slightly with the increase of Na<sub>2</sub>O equivalent. For example, at the dosage of 3% Na<sub>2</sub>O, initial and final setting times are 17 min, 21 min respectively, while at the dosage of 6% Na<sub>2</sub>O, initial and final setting times are 26 min, 36 min respectively. The results of setting times measurements are similar to those reported by Fu et al. (17), but incompatible with other authors (5,6,8), reflecting the complex effect of alkali content on [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> and [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> polymerization rate.

In FU's test(17), the water glass modulus is 1.3, when the alkali content increased from 6% to 12%, initial setting time increased from 160 min to 342 min, and final setting time increased from 199 min to 389 min. Cengiz et al.(5) concluded that the initial and final setting time of water glass and sodium hydroxide activated slag paste occurred much earlier than with OPC paste. AAS paste activated with sodium carbonate showed similar setting times to OPC paste. The final setting times of AAS paste are reduced with an increase in the sodium concentration of the activator. J.J. Chang (6) analyzed, alkali activator dosage, which is the sum of the SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O concentrations, and found that there exists a trend between the alkali activator dosage and setting times, initial and final. When the alkali activator dosage is higher, the setting time becomes faster. Vladimír Živica (9) reported that AAS cement mortar mixtures showed significantly shortened setting times compared to OPC mortar. With NaOH activator, the initial setting time by 48% and final setting time by 32% were shortened – opposite to the OPC mortar mixture, independently of NaOH



jest większe, czasy wiązania są krótsze. Vladimír Živica (9) w swoich badaniach pokazuje, że zaprawy z AASZ wykazują znacznie krótsze czasy wiązania w porównaniu do zapraw z cementu. W przypadku aktywacji NaOH początek i koniec czasu wiązania były krótsze odpowiednio o 48% i 32% w odniesieniu do zapraw z cementu, niezależnie od ilości NaOH. Aktywacja krzemianem sodu powodowała skrócenie czasu wiązania ze zwiększaniem się tego dodatku. Początek czasu wiązania następował po czasie krótszym o 70–85% przy dodatku 3% i 5% krzemianu sodu w stosunku do masy żużla. Natomiast w przypadku 7% krzemianu sodu początek wiązania następował natychmiast. Koniec czasu wiązania, przy dodatku 3%, 5% oraz 7% masowych szkła wodnego skracał się o 64–85%.

Na podstawie wcześniejszych prac można jednoznacznie stwierdzić, że wzrost udziału szkła wodnego powoduje wzrost stężenia jonów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , czego konsekwencją jest przyspieszenie hydratacji (5,6,9,17). Wiąże się z tym również większe stężenie jonów  $\text{OH}^-$ , co przyspiesza rozpuszczanie się ziaren szkła żużlowego i przechodzenie do roztworu jonów  $\text{Ca}^{2+}$ .

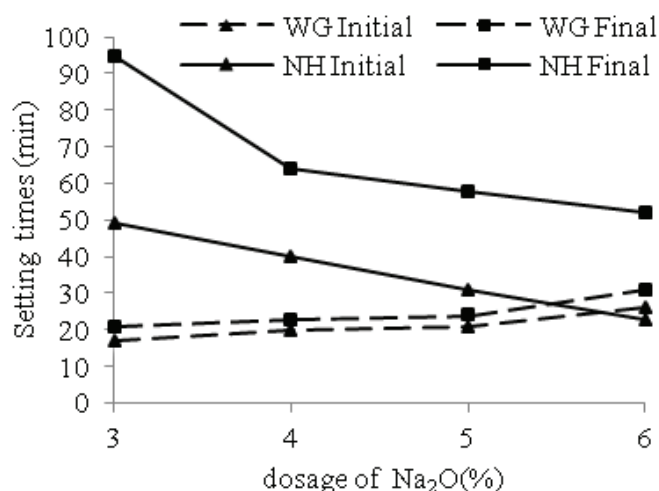
Uzyskane wyniki pokazują, że ze wzrostem zawartości alkaliów nieznacznie zmienia się konsystencja zaczynów, co wskazuje na upłynniające działanie aktywatora. Jest to również wpływ zwiększenia udziału fazy ciekłej związanego z dodatkiem szkła wodnego. Nie pozostaje to bez wpływu na czasy wiązania, które są bezpośrednio powiązane z reologią zaczynów. Generalnie można stwierdzić, że na czasy wiązania aktywowanych szkłem wodnym zaczynów żużlowych ma wpływ zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Dodatek NaOH jako aktywatora powodowało skrócenie początku i końca czasu wiązania ze wzrostem ilości NaOH, odwrotnie niż w przypadku szkła wodnego. Przy 3% dodatku  $\text{Na}_2\text{O}$  początek czasu wiązania następował po 49 min., a przy 6%  $\text{Na}_2\text{O}$  czas ten skrócił się do 23 min.

### 3.2. Ciepło hydratacji

#### 3.2.1. Wpływ modułu szkła wodnego na ciepło hydratacji

Przebieg hydratacji AASZ może być opisany trzema modelami (6, 20–22). Pokazana na rysunku 4 krzywa wydzielania ciepła zaczynu żużlowego aktywowanego szkłem wodnym należy do krzywych hydratacji III rodzaju. W tym przypadku na początku hydratacji występują dwa efekty termiczne: jeden początkowy związany z ciepłem zwilżania i drugi bardzo mały. Pojawiają się one przed okresem indukcji, po którym następuje główny efekt termiczny spowodowany przyspieszeniem hydratacji żużla. Ponieważ oba początkowe efekty występują bardzo blisko siebie, na krzywej często zlewają się w jeden. Pierwszy efekt odpowiada zwilżaniu i rozpuszczaniu ziaren żużla oraz adsorpcji jonów z roztworu na powierzchni ziaren żużla. Dodatkowy efekt w początkowym okresie jest głównie spowodowany powstawaniem fazy C-S-H (6). Wytrącanie C-S-H powoduje wydłużenie okresu indukcji. Na rysunkach 4 i 6 widać, że przed przyspieszeniem hydratacji występuje jeszcze jeden efekt termiczny.



Rys. 3. Wpływ rodzaju aktywatora oraz dodatku  $\text{Na}_2\text{O}$  na czasy wiązania zaczynów z AASZ ( $M_s = 1,5$ )

Fig. 3. Influence of activator type and  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent on setting times of AAS pastes ( $M_s = 1.5$ )

dosage. Sodium silicate activator showed decreased setting time as the dosage of sodium silicate was increased. It represented the shortening of initial setting time by 70–85% at the dosage of 3.0 and 5.0% by mass. At the dosage of 7% by mass of sodium silicate, initial setting time was zero. The final setting time represented the shortening by 64–85% at the dosages 3.0, 5.0 and 7.0 % by mass of sodium silicate.

From previous papers (5,6,9,17), one can say that increasing addition of WG results in a higher concentration of  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and consequently increasing the reaction rate, because the higher concentration of reactants induces a higher reaction rate. Also, a higher concentration of  $\text{OH}^-$  helps the dissolution of  $\text{Ca}^{2+}$  from the slag grains and consequently increases the reaction rate.

In present experiment, it was observed that with the increase of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent, the fluidity of the AAS paste was slightly increased, what may be attributed to the plasticizing action of activator as well as increasing amount of liquid phase with increasing amount of water glass dissolved in constant amount of water. It is influencing the setting time measurement, which is based on the rheology changes. Therefore, it can be found that setting times, both initial and final of WG-activated slag paste increase a little with the increase of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent.

Opposite to WG, when NaOH is used as an activator, increasing the activator dosage reduces setting times, both initial as well as final. At the dosage of 3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , initial setting time is 49 min, while at 6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , initial setting time is reduced to 23 min. Besides, it can be concluded that compared with WG-activated slag paste, setting time of AAS paste activated by NaOH is extended.

### 3.2. Heat of hydration

#### 3.2.1. Effect of WG modulus on the heat of hydration

The hydration of AAS cement can be described by three models (6, 20 - 22. The heat evolution curve of slag activated with WG

Scrivener i in. (23) wyjaśniają powstawanie tego małego pikę krystalizacją portlandytu, co przez zmniejszenie stężenia jonów wapniowych w roztworze przyspiesza reakcję alitu z wodą. Nie stwierdzono jednak aby spowodowało to wydłużenie okresu indukcji (23).

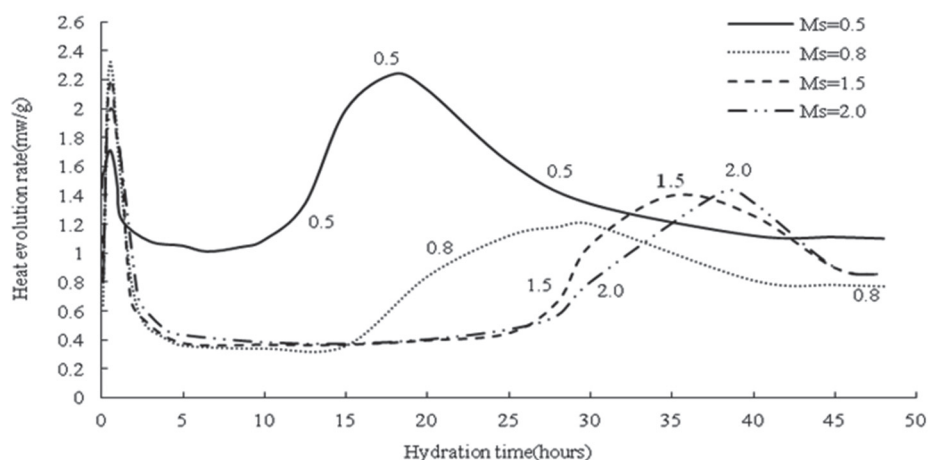
Na rysunku 4 pokazano szybkość wydzielania ciepła spoiwa żużlowego aktywowanego szkłem wodnym o różnych modułach, przy stałej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  wynoszącej 4%. Pierwszy, efekt termiczny złożony z ciepła zwilżania i drugiego małego pikę pojawia się po około 4 ~ 5 minutach hydratacji, natomiast główny efekt termiczny na krzywej hydratacji występuje po 29 h, 35 h i 48 h odpowiednio gdy moduły szkła wodnego wynoszą 0,8; 1,5 i 2,0. Badanie czasu wiązania wykazało, że większy moduł powoduje wydłużenie czasu wiązania, co jest zgodne z badaniami ciepła hydratacji. Jednak w przypadku badania czasów wiązania uzyskiwane wartości mieściły się w zakresie kilkudziesięciu minut, podczas gdy w przypadku badań kalorymetrycznych wartości te przypadały w zakresie między 10 h a 25 h.

Wpływ modułu szkła wodnego zawierającego 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  na summaryczne ciepło hydratacji przedstawiono na rysunku 5. Zwiększenie modułu szkła powoduje zmniejszenie wydzielonego ciepła hydratacji.

### 3.2.2. Wpływ rodzaju aktywatora oraz dodatku szkła wodnego na ciepło hydratacji

Rysunki 6 i 7 pokazują szybkość wydzielania ciepła oraz summaryczne ciepło hydratacji zaczynu żużlowego aktywowanego szkłem wodnym o module równym 1,5, dodawanym w różnych ilościach [3% – 6%  $\text{Na}_2\text{O}$ ]. Powstawanie żelowej fazy C-A-S-H powoduje wystąpienie bardzo długiego okresu indukcji, wahającego się od około 5 h do 24 godzin. Im większa jest zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$ , tym większe są zarówno początkowe, jak i główne efekty cieplne hydratacji, skraca się natomiast okres indukcji. Zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  na poziomie 6% ma znaczny wpływ na długość okresu indukcji. Ilość wydzielonego ciepła po okresie indukcji, w przypadku 6% dodatku  $\text{Na}_2\text{O}$  jest znacznie większa niż dla 3%, 4% i 5% dodatku.

Możliwe, że faza C-S-H, która wydaje się powodować dodatkowy początkowy efekt cieplny, który jest związany

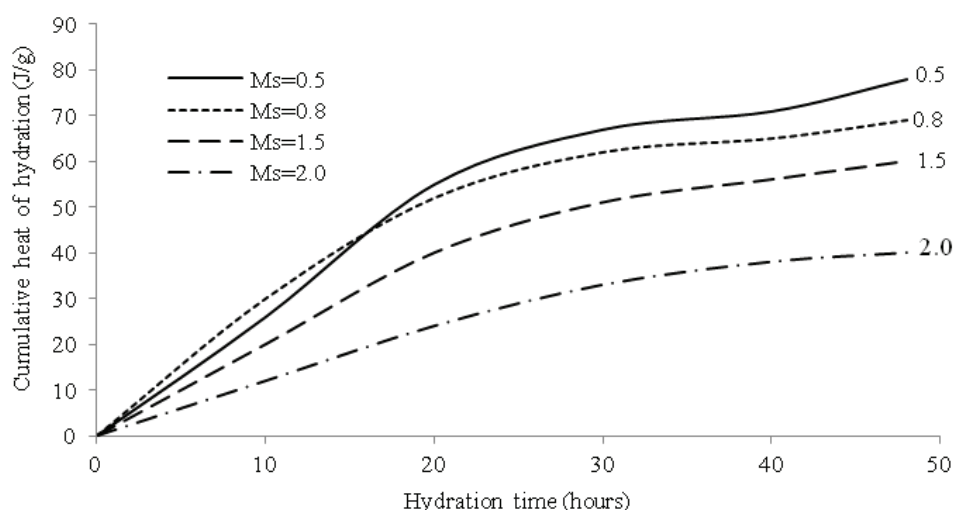


Rys. 4. Wpływ modułu szkła wodnego na szybkość wydzielania ciepła przez AASZ [4%  $\text{Na}_2\text{O}$ ]

Fig. 4. Influence of WG modulus on heat evolution rate of AAS cement [4% $\text{Na}_2\text{O}$ ]

belongs to type III in which two peaks [one main initial peak and second additional one] appear before induction period followed by main hydration peak. Because both initial peaks appear very close, they frequently merge into one. The initial peak corresponds to the wetting and dissolution of slag grains and adsorption of some ions onto the surface of slag grains. The additional initial peak is mainly due to the formation of the C-S-H (6). The precipitation of C-S-H results in a very long induction period. It can be seen from Figs.4 and 6, that there is a merged peak before accelerated hydration peak. Scrivener et al. (23) explain this small pick as the crystallization of portlandite, which by decrease of lime saturation of the solution accelerate the alite reaction with water. However, no elongation of induction period was found (23).

Fig.4 is showing the heat evolution rate of slag cement activated by WG of different modulus with constant 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  content. The first combined peak appears after 4~5 min. The main hydration peak appears at 29 h, 35 h and 48 h for WG modulus 0.8, 1.5 and



Rys. 5. Wpływ modułu szkła wodnego na summaryczne ciepło hydratacji AASZ przy stałej zawartości 4%  $\text{Na}_2\text{O}$

Fig.5. Influence of WG modulus on cumulative heat of hydration of AAS cement at constant 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  content

z reakcją jonów  $\text{Ca}^{2+}$  przechodzących z powierzchni żuźla z anionami krzemianowymi w roztworze sprzyja dalszej hydratacji żuźla. Zwiększenie dodatku aktywatora powoduje zwiększenie sumarycznego ciepła hydratacji, szczególnie w przypadku 5% i 6% ekwiwalentnej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$ . Gdy dodatek aktywatora wynosił 6%, główny efekt termiczny występował już po około 12 godzinach, a sumaryczne ciepło hydratacji w ciągu pierwszych 48 godzin osiągało 150 J/g.

Wpływ zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w aktywatorze na szybkość wydzielania ciepła i sumaryczne ciepło hydratacji AASŻ aktywowanego NaOH pokazano na rysunkach 8 i 9. Krzywa wydzielania ciepła AASŻ aktywowanego NaOH to krzywa II rodzaju - przed okresem indukcji występuje jeden efekt termiczny, następnie okres indukcji oraz jeden efekt termiczny związany z przyspieszeniem hydratacji po okresie indukcji (6, 20-22). Pierwszy efekt termiczny pojawia się po 4 ~ 6 minutach, po dodaniu wody. Główny efekt występuje po 4 - 6 godzinach. Zwiększenie zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  zwiększa ciepło hydratacji i nieznacznie skraca okres indukcji. Zławsza, gdy ekwiwalent  $\text{Na}_2\text{O}$  zmienia się od 5% do 6%, maksymalna szybkość wydzielania ciepła w pierwszym mierzonym efekcie zwiększa się od około 86 mW/g do około 129 mW/g. Zwiększenie ekwiwalentu  $\text{Na}_2\text{O}$  z 3% do 6%, powoduje zwiększenie sumarycznego ciepła hydratacji z 175 J/g do 294 J/g.

W przeciwieństwie do AASŻ aktywowanego szkłem wodnym, w przypadku aktywacji NaOH początkowy efekt termiczny jest większy, okres indukcji jest krótszy a sumaryczne ciepło hydratacji jest mniejsze. Pozwala to wyjaśnić zjawisko szybkiego narastania wytrzymałości wczesnej i powolnego rozwoju późniejszej wytrzymałości żuźla aktywowanego NaOH. Bardzo duży początkowy efekt cieplny w przypadku żuźla aktywowanego NaOH wynika głównie z rozpuszczenia NaOH, wprowadzanego w postaci stałej.

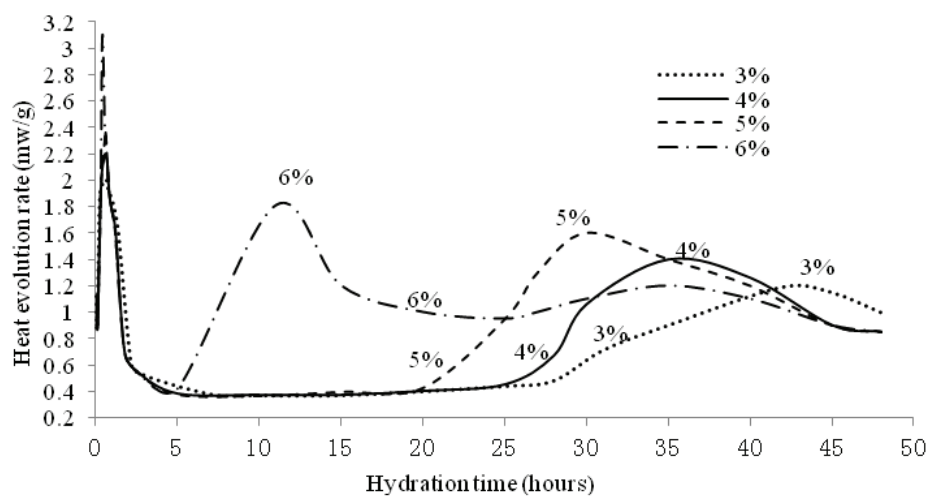
Proces hydratacji AASŻ należy rozpatrywać jako: rozpuszczanie i rozkład więzby szkła żuźlowego, koagulację i powstawanie tiksotropowej struktury produktów hydratacji, ich aglomerację i twardnienie (14, 24, 25). W roztworze alkalicznym duże stężenie jonów  $\text{OH}^-$  powoduje zrywanie wiązań kowalencyjnych Ca-O, Si-O oraz Al-O, czego wynikiem jest zwiększona ilość tlenów niemostkowych, jak również wolnych grup  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Jony  $\text{Ca}^{2+}$ , a także  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  stosunkowo szybko przechodzą do roztworu i łączą się, tworząc zwartą fazę C-A-S-H o ma-

2.0 respectively. Setting time measurements have shown that higher modulus leads to slower setting, which is consistent with the heat evolution test results. However, in the case of setting time measurements, these times were in the range of dozens of minutes, while in the case of calorimetric results main peak appears between 10 and 25 hours.

The effect of modulus of WG on cumulative heat of hydration with 4%  $\text{Na}_2\text{O}$  is shown in Fig.5. Increasing modulus of WG results in decrease of cumulative heat of hydration.

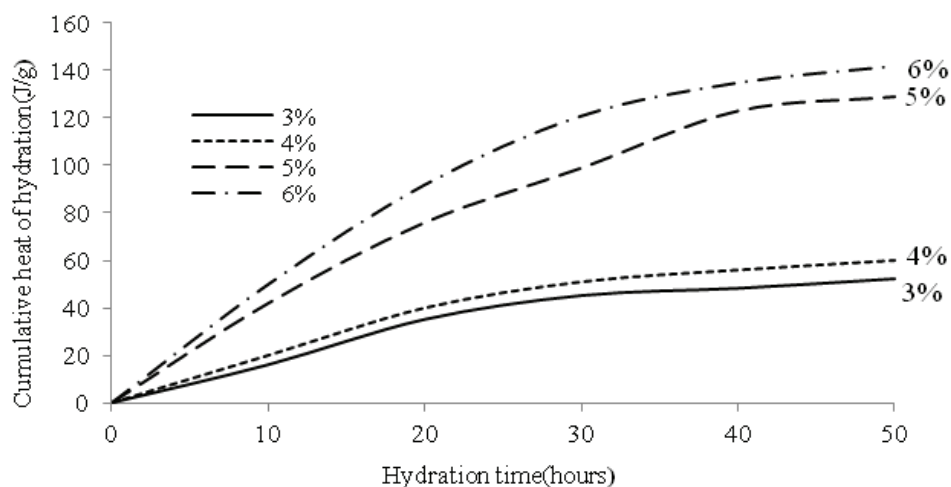
### 3.2.2. Effect of activator type and $\text{Na}_2\text{O}$ equivalent on heat of hydration

Figs. 6 and 7 are showing the heat evolution rate and cumulative hydration heat of WG-activated slag cement with different  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent and modulus equal to 1.5. The precipitation of C-A-S-H gel results in a very long induction effect. The long induction



Rys. 6. Wpływ dodatku aktywatora [3% - 6%  $\text{Na}_2\text{O}$  do masy żuźla] na szybkość wydzielania ciepła hydratacji AASŻ [MS = 1,5]

Fig. 6. The influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent on heat evolution rate of AAS cement [Ms=1.5]



Rys. 7. Wpływ dodatku aktywatora [3% - 6%  $\text{Na}_2\text{O}$  do masy żuźla] na sumaryczne ciepło hydratacji AASŻ [MS = 1,5]

Fig. 7. The influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent on cumulative heat of hydration of AAS cement [Ms = 1.5]

łym stosunku Ca/Si. Dlatego, w porównaniu z cementem portlandzkim, w spoiwach AASZ początek czasu wiązania następuje szybciej w związku z czym jego maksimum pojawia się wcześniej, a wczesna wytrzymałość na ściszenie jest większa. W żuźlu aktywowanym różnymi aktywatorami, we wczesnych okresach hydratacji, aniony lub grupy anionów reagujące z  $\text{Ca}^{2+}$  mogą pochodzić od aktywatora [np. AASZ aktywowane za pomocą szkła wodnego] lub żuźla [AASZ aktywowanego przez NaOH], więc ciepło hydratacji, czasy wiązania i szybkość narastania wytrzymałości są różne.

#### 4. Wnioski

1. Wraz ze zwiększeniem modułu krzemowego szkła wodnego, w zakresie 0,8 ~ 2,0, wydłuża się początek i koniec czasu wiązania spoiw żuźlowych aktywowanych szkłem wodnym. Najbardziej korzystne wartości modułu krzemowego szkła wodnego zawierają się w zakresie od 1,0 do 2,0. Wzrost zawartości ekwiwalentu  $\text{Na}_2\text{O}_e$ , w zakresie 3% ~ 6%, powoduje wydłużenie początku i końca czasu wiązania spoiwa żuźlowego aktywowanego szkłem wodnym. W przypadku aktywacji NaOH, zależność ta jest odwrotna.

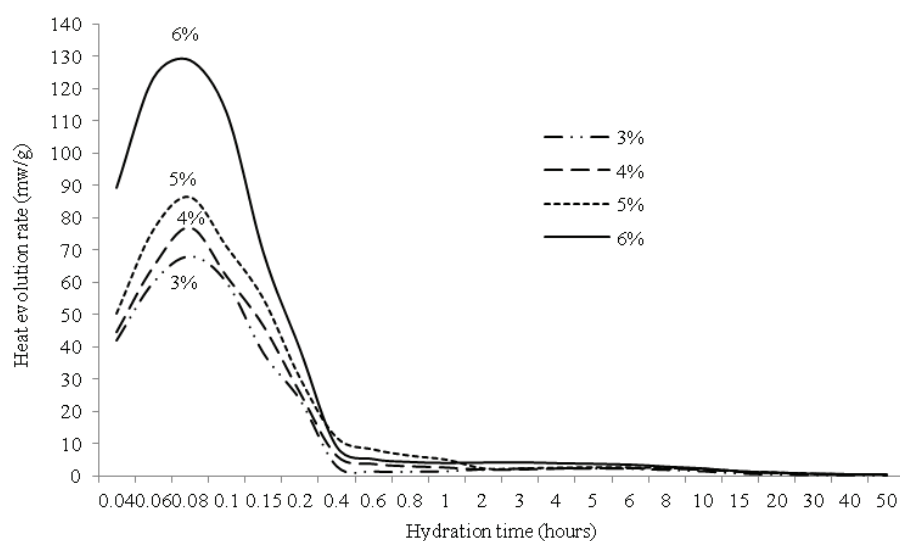
2. W przypadku spoiw aktywowanych NaOH sumaryczne ciepło hydratacji jest większe, a okres indukcji jest krótszy niż w przypadku spoiw aktywowanych szkłem wodnym.

3. W przypadku aktywacji żuźla szkłem wodnym o modułach w zakresie od 0,8 do 2,0, początkowy podwójny efekt termiczny jest mniejszy, podczas gdy intensywność głównego efektu cieplnego zwiększa się wraz ze zwiększaniem się modułu szkła.

4. Zwiększenie obliczonej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_e$  w aktywatorze powoduje zwiększenie sumarycznego ciepła hydratacji, niezależnie od rodzaju aktywatora. Przy zwiększającej się zawartości  $\text{Na}_2\text{O}_e$  w zakresie od 3% do 6%, zarówno pierwsze podwójne, jak i późniejsze efekty na krzywych są większe i następują wcześniej, a okres indukcji jest krótszy. Zależność ta zachodzi zarówno w przypadku szkła wodnego jak i NaOH.

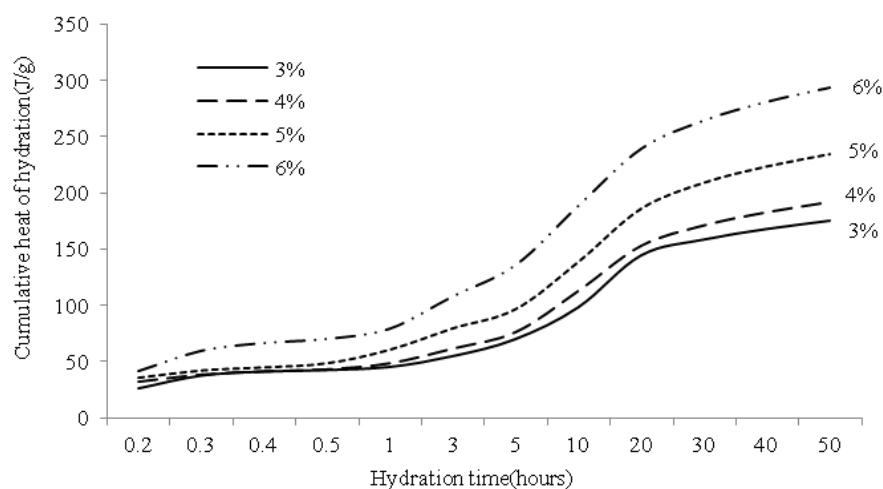
#### Podziękowania

Badania finansowane były w ramach Projektu Rozwoju Nauki i Technologii Departamentu Budownictwa Prowincji Shaanxi [2015-K87]



Rys. 8. Wpływ obliczonej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w aktywatorze na szybkość wydzielania ciepła hydratacji AASZ aktywowanego NaOH

Fig. 8. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent on rate of heat evolution of AAS cement activated by NaOH



Rys. 9. Wpływ obliczonej zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w aktywatorze na sumaryczne ciepło hydratacji AASZ aktywowanego NaOH

Fig. 9. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent on cumulative heat of hydration of AAS cement activated with NaOH

period, varying from about 5 to 24 h, is observed before the appearance of main hydration peak. The higher the  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent the higher are both the initial and the main hydration peaks, and the shorter is the induction period. The  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalent below 6% has a significant effect on the length of induction period. The magnitude of accelerated hydration peak of slag with 6%  $\text{Na}_2\text{O}$  is higher than with 3%, 4% and 5%. It may be possible that the C-S-H, which appears to be responsible for the additional initial peak and comes from the reaction between  $\text{Ca}^{2+}$  released from the surface of slag and silica anions in the activator solution, promote the further hydration of slag. Increasing activator dosage causes increase of cumulative heat of hydration, especially for 5% and 6% of  $\text{Na}_2\text{O}$ . When the activator addition is 6%, main hydration peak advanced to about 12 h and hydration heat in the first 48 h reaches up to 150 J/g.



## Literatura / References

1. D. M. Roy, "Alkali-activated cements Opportunities and challenges", *Cem. Concr. Res.*, **29**, 249-254 (1999).
2. J. L. Provis, A. Palomo, C.J. Shi, "Advances in understanding alkali-activated materials", *Cem. Concr. Res.*, **78**, 110-125 (2015).
3. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y.B. Cheng. "Alkali-activation of Australian slag cements", *Cem. Concr. Res.*, **29**, 113-120 (1999).
4. P. T. Fernando, C. G. João, J. Said, "Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration product", *Constr. Build. Mater.*, **22**, 1305-1314 (2008).
5. D. Atiş, Cengiz, B. Cahit, Özlem Çelik, K. Okan, "Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar", *Construction and Building Materials*, **23**, 548-555 (2009).
6. J.J.Chang, "A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes", *Cem. Concr. Res.*, **33**, 1005-1011 (2003).
7. C. Li, H. H. Sun, L. T. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements", *Cem. Concr. Res.*, **40**, 1341-1349 (2010).
8. H. Kühn, *Zement Chemie*, Verlag Technik, Berlin (1952)
9. Vladimir Živica, "Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures". *Constr. Build. Mater.*, **21**, 1463-1469 (2007).
10. K. Darko, Z. Branislav, "Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements", *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1181-1188 (2002).
11. L. S. Dent Glasser, N. Kataoka, *Cem. Concr. Res.* **11**, 1 (1981).
12. S. Diamond, R.S. Barneyback, R.S. Struble, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Alkali – Aggregate Reaction in Concrete*, p. 252/22, Cape Town (1981).
13. B. G. Ma, M. Qi, Z. J. Li, "Influence Factors and Mechanism of Fast Setting of AAS Cement", *Journal of Building Materials*, **2**, 99-104 (1999).
14. N. R. Yang, "Physical chemistry basis for the formation of alkaline cementitious material (□)", *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **24**, 209-215 (1996).
15. C. J. Shi, R. L. Day, "A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements", *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1333-1346 (1995).
16. Z. M. Xiao, D.T.Zhang, P.Chen, B.L.Yan, "Influence of water glass on setting time and mechanical properties of water glass-activated slag cement", *Cement Lime*, **4**, 13-15 (1994).
17. X. H. Fu, W. H. Tao, F. J. Sun, "Study on the effect of water glass on the performance of geopolymer cementitious material" *Cement Engineering*, **2**, 6-9 (2008).
18. S. Song, H. M. Jennings, "Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag", *Cem. Concr. Res.*, **29**, 159-170 (1999).
19. S. Song, D. Sohn, H.M. Jennings, T.O. Mason, "Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag", *J. Mater. Sci.*, **35**, 249-257 (2000).
20. C. J. Shi, R. L. Day, "Selectivity of alkaline activators for the activation of slags", *Cem. Concr. Aggreg.*, **18**, 439-447 (1996).
21. C.M.Gong, N.R.Yang. "Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud-slag cementitious material", *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1013-1016 (2000).
22. K. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, *Cem. Concr. Res. Special Issue*, **78**, 38 – 56 (2015).

The effect of Na<sub>2</sub>O equivalent on heat evolution rate and cumulative heat of hydration of AAS cement activated with NaOH is shown in Figs. 8 and 9. The heat evolution curve of AAS cement activated with NaOH belongs to type II—one initial peak appears before the induction period and one main peak of accelerated hydration peak appears after the induction period (6, 20-22). The first initial peak on heat evolution diagram appears within 4~6 min immediately after addition of water. Main peak of hydration after the induction period appears after 4 to 6 h. Increasing Na<sub>2</sub>O equivalent increases the released heat and shortens the induction period slightly. Especially when Na<sub>2</sub>O equivalent varies from 5% to 6%, maximum heat evolution rate during first peak obviously increases from about 86 mW/g to about 129 mW/g. Increase of Na<sub>2</sub>O<sub>eq.</sub> content from 3% to 6%, results in cumulative heat of hydration increase from 175 J/g to 294 J/g.

Opposite to AAS activated with WG, AAS activated with NaOH, the initial peak is higher and the main peak of accelerated hydration appears earlier, also the induction period is shorter and cumulative heat of hydration is higher. This helps to explain the phenomenon of the fast development of early strength and the slow development of late strength of slag activated with NaOH. The very high initial peak of slag activated with NaOH is mostly due to the dissolution of powder NaOH. Also, it can increase the cumulative heat of hydration.

AAS cement hydration process should be considered as: the dissolution and decomposition of the slag glass, coagulation and thixotropic behaviour of hydration products, the bonds formation between them and thus hardening (14, 24, 25). In alkaline solution, high concentration of OH<sup>-</sup> breaks Ca-O, Si-O and Al-O covalent bonds, resulting in increased amount of terminal, non-bridging oxygen as well as free [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> groups. In a short period of time, Ca<sup>2+</sup> and [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> are released to the solution and participate in the formation of C-A-S-H phase with low Ca/Si ratio. Therefore, compared with OPC, AAS cement sets more quickly, so its initial peak appears earlier and early compressive strength development is higher. In slag activated with different activators, at early period, the anions or anion groups reacting with Ca<sup>2+</sup> can come from activator [AAS activated with water glass] or slag [AAS activated with NaOH], so hydration heat, setting time and strength progress are different.

## 4. Conclusions

1. In the range of 0.8~2.0, with the increase of modulus SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, initial and final setting time of WG-activated slag cement are increasing. Reasonable modulus of WG is between 1.0 and 2.0. In the range of 3%~6%, with the increase of Na<sub>2</sub>O equivalent, initial and final setting time increases for AAS activated with WG, while is decreasing for NaOH-activated slag cement.
2. In contrast to AAS activated with WG, for AAS activated with NaOH, initial peak on heat of hydration curve is higher and main

23. A.R.Brough, A.Atkinson. "Sodium silicate-based,alkali-activated slag mortars Part I. Strength, hydration and microstructure", *Cem. Concr. Res.*, **32**, 865-879 (2002).
24. R. Z. Yuan, Q. Y. Gao, S.X. Ouyang, "Study on Structure and Latent Hydraulic Activity of Slag and Its Activation Mechanism", *Journal of Wuhan University of Technology*, **33**, 297-303 (1987).
25. N. R. Yang, "Physical chemistry basis for the formation of alkaline cementitious material (□)", *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **24**, 459-465 (1996).

hydration peak appears earlier, also the induction period is shorter and cumulative heat of hydration is higher.

3. With modulus varying from 0.8 to 2.0, the first combined peak of slag activated with WG is lower while main hydration peak is increasing.

4. The increase of Na<sub>2</sub>O equivalent an increase of cumulative heat of hydration is causing, no matter what activator was used. With the Na<sub>2</sub>O equivalent varying from 3% to 6%, both the first "combined" and accelerated hydration peaks are higher and are appearing earlier, and the induction period is shorter when WG is used. The same relationship is in the case of NaOH.

## Acknowledgement

The financial help of the Science and Technology Development Project of Department of Construction of Shaanxi Province (2015-K87) is gratefully acknowledged.