

Porównanie właściwości szkieł o składzie monticellitu i gehlenit, aktywowanych dodatkiem NaOH

Comparison of the properties of alkali activated monticellite and gehlenite glasses

1. Wprowadzenie

Aktywacja żużli dodatkiem związków sodu daje możliwość produkowania betonów o małym zużyciu energii i dobrych wytrzymałościach, odpornych na środowisko korozyjne. Najlepszą możliwością określenia wpływu składu chemicznego żużli na właściwości stwardniałych zaczynów są badania specjalnie przygotowanych szkieł modelowych, o znanym składzie chemicznym. W artykule przedstawiono wyniki takich badań zaczynów ze szkła monticellitowego (A) i dla porównania ze szkła gehlenitowego (B). Badano szybkość hydratacji i właściwości mechaniczne stwardniałych zaczynów. Próbki dojrzewały w powietrzu o 100% wilgotności względnej, w temperaturze 20°C. Drugą serię próbek autoklawizowano przez 8 godzin, w temperaturze 180°C. Zaczyny badano rentgenograficznie i za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.

2. Metody i materiały

Głównym celem tej pracy jest określenie wpływu składu chemicznego szkieł krzemionkowych na właściwości stwardniałych zaczynów. Badania oparto na porównaniu właściwości stwardniałych zaczynów ze szkła monticellitowego i gehlenitowego. Uzyskanie takich modelowych szkieł pozwala na określenie zależności wpływu ich składu chemicznego na właściwości stwardniałych zaczynów. Podobne badania były już prowadzone przez Lochera (1), Małolepszego (2), MacDowella (3,4), Deję (5-7), Głuchowskiego (8) i innych (9-12).

Badania przeprowadzono na dwóch szkiełach: monticellitowego (A) i gehlenitowego (B), a ich skład chemiczny podano w tabeli 1. Zawartość fazy szklistej zmierzono rentgenograficznie. Zawartość szkła przekraczała 94% w przypadku próbki (A) i 98% w próbce (B). Szkieła zmielono do powierzchni około 4000 cm²/g [Blaine]. Ze szkieł przygotowano zaczyny, z których uformowano beleczki o wymiarach 20x20x100 mm. Szkieła aktywowano wodnym roztwo-

1. Introduction

Alkali activation of slags gives the possibility to produce special low energy, high strength and durable concretes. The best way to examine the influence of chemical composition of slags on the properties of hardened pastes, is to focus on specially prepared synthetic glasses - models, that have defined compositions. In this study two glasses were prepared, namely the monticellite glass (A) and gehlenite glass (B). In the paper the results of the pastes examination, produced from these glasses, activated with NaOH addition are presented. Principally the rate of hydration and the mechanical properties of the hardened samples were tested. The pastes were cured in laboratory at the temperature 20°C and 100% RH. The second series of the samples were autoclaved at 180°C for 8 hours. The process of the sodium activation of the glasses was tested using the following methods: compressive strength, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). The sodium activation allowed to make binders with the interesting compressive strength. As a reference the gehlenite glass (B) samples were used.

2. The aim of the study

The main goal of this work is the measurement of the influence of chemical composition of aluminosilicate glasses on the properties of hardened pastes. The examinations were based on the comparison of the properties of hardened monticellite pastes with gehlenite pastes, which is the most active glasses in the CaO – SiO₂ – Al₂O₃ system (1,2). The best way of this examination was the production of the model synthetic glasses. The preparation of defined glasses allows to define more precisely the relationship between the properties of hardened pastes and chemical composition of the slags. Similar studies were carried out by Locher (1), Małolepszy (2), Mc Dowell (3), Deja (4-6), Gluchovsky (7) and others (8-11).

rem NaOH, a oznaczenia próbek podano w tablicy 2. Stosunek wodno-spoiwowy (W/S) wynosił zawsze 0,34.

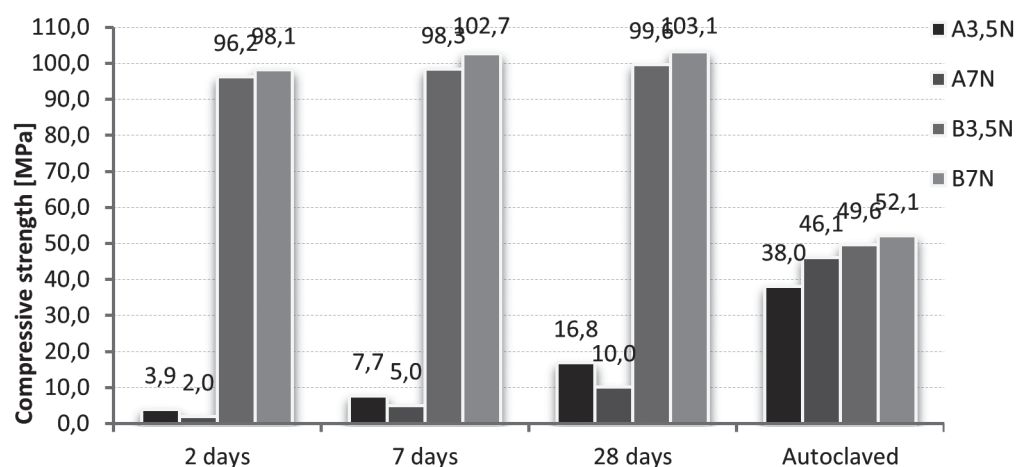
3. Badania

W tablicy 2 podano ilość dodanego aktywatora oraz czasy wiązania próbek zaczynów. Wyniki wytrzymałości na ściskanie pokazano na rysunku 1. Zaznaczyły się znaczne różnice czasów wiązania zaczynów z dwóch szkieł. Średni czas wiązania próbek szkła A wynosił około 24 godziny, a ilość aktywatora nie miała dużego wpływu na tę właściwość. Uzyskana wytrzymałość na ściskanie próbek A była stosunkowo mała i zawierała się w przedziale pomiędzy 25 – 35 MPa. Właściwości zaczynów ze szkła B różniły się znacznie. Czas wiązania był bardzo krótki i zawierał się w przedziale 30 – 120 sekund. Zaczyny te miały również dużą wytrzymałość, sięgającą nawet do 100 MPa. Otrzymane wyniki potwierdziły dane literaturowe, które pozwalały przypuszczać, że zaczyny ze szkła o składzie bliskim do gehlenitu (stosunek A/S ~ 1) dadzą wyższe wytrzymałości. Wytrzymałość tych zaczynów zależy od dodatku aktywatora, co potwierdza wyniki Lochera (1) oraz Małolepszego (2), którzy stwierdzili, że najaktywniejszą fazą w układzie CaO-Al₂O₃-SiO₂ jest gehlenit.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek autoklawizowanych przedstawiono również na rysunku 1. Autoklawizacja spowodowała wzrosty wytrzymałości zaczynów A ale zmniejszenie wytrzymałości próbek B. W obu przypadkach jest to spowodowane powstawaniem faz krystalicznych, o różnej morfologii. Prawdopodobnie długie, pręcikowate kryształy w przypadku zaczynów ze szkła A spowodowały wzrost wytrzymałości na ściskanie. W zaczynach ze szkła B powstały duże, regularne formy krystaliczne, co spowodowało wzrost porowatości i spadek wytrzymałości.

3.1. Skład fazowy zaczynów

Podniesione tło na dyfraktogramie zaczynów ze szkła A (rysunek 2) jest spowodowane zawartością nieprzereagowanych ziaren szkła i amorficznej fazy C-S-H w stwardniałym zaczynie. Wystę-



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie próbek twardniejących w 20°C i autoklawizowanych

Fig. 1. Compressive strength of the samples hydrated at 20°C and autoclaved.

3. Experimental

For this examination two glasses (A,B) were used and their composition is given in Table 1. The glass content was measured using the XRD; the obtained patterns showed that it is above 94% for glass A and above 98% in the case of the glass B.

Table 1/ Tablica 1

COMPOSITION OF GLASSES

SKŁAD SZKIEŁ

Glass	Content [%]				Molar ratio Al ₂ O ₃ /SiO ₂
	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
A	25.76	35.84	-	38.4	-
B	-	40.9	37.2	21.9	1.00

Table 2 / Tablica 2

DESIGNATION OF SAMPLES, CONTENT OF THE ACTIVATOR AND SETTING TIME

OZNACZENIE PRÓBEK, DODATEK AKTYWATORA I CZAS WIĄZANIA

Designation	Setting time*	Activator, [%]
		Na ₂ O
A3.5N**	~24h	3.5
A7N	~24h	7.0
B3.5N	~120s	3.5
B7N	~120s	7.0

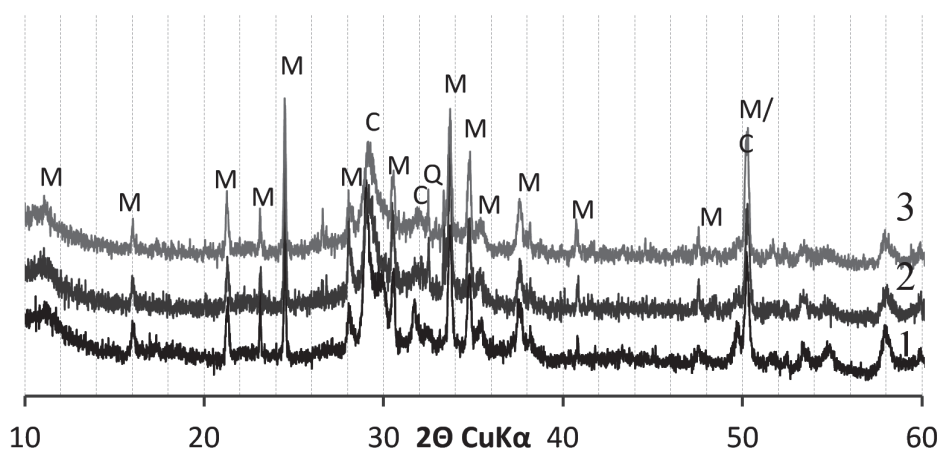
* The end of mixing possibility of cement pastes in standard mixer according to EN C-196-1. Koniec możliwości mieszania w normowej mieszarce według EN C-196-1

** 3.5, 7 the percent of NaOH by mass of cement

The obtained glasses were ground [Blaine ~4000 cm²/g]. Using the pastes from these glasses the samples with dimensions 20x20x20 mm were cast in the moulds. The glasses were activated with NaOH in water solution. The chemical composition and the designation of the samples are shown in the Table 1. The

water/binder ratio in all samples was 0.34.

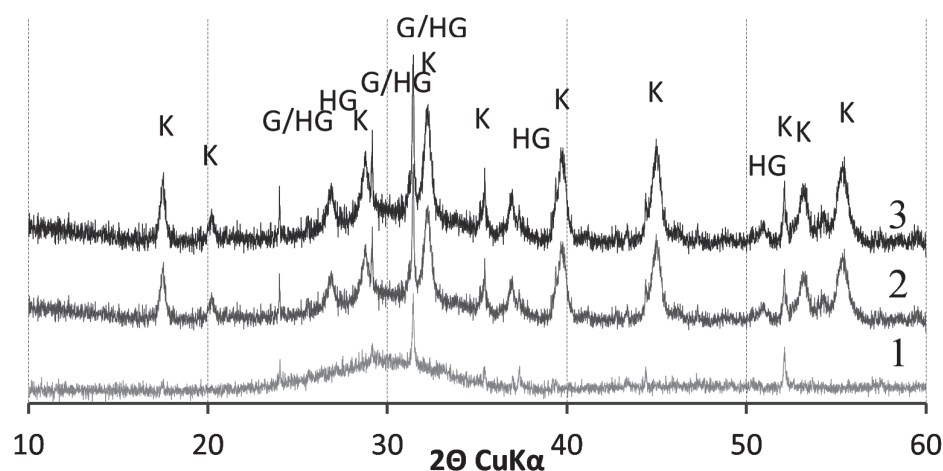
In the Table 2 the designation of samples and the activator addition, as well as setting periods are presented. The results of the compressive strength are shown in the Fig. 1. The significant differences, especially in the periods of setting, for two examined glasses are clearly shown. The average setting time of A glass is about 24 h and the content of the activator has no influence on this property. The strength of first series of samples, cured in air, was relatively low and



Rys. 2. Dyfraktogramy zaczynów A

Fig. 2. The XRD patterns of the A glass pastes.

1 – A, 2 – A3.5N, 3 – A7N, M – monticellite, K/HG – katoite/hibschite-katoite, Q – quartz



Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynów ze szkła B, dojrzewających w 20°C; 1 – B, 2 – B 3.5N, 3 – B7N; oznaczenia jak na Rys. 2; G/HG – gehlenit i hydrogehlenit, K – katoit

Fig. 3. The XRD patterns of the pastes of B glasses, hydrated at 20°C; 1 – B, 2 – B 3.5N, 3 – B7N. Designation as in Fig. 2; G/HG – gehlenite and hydrogehlenite, K – katoite

pują również piki monticellitu. Głównym produktem hydratacji jest faza C-S-H, a ilość aktywatora nie ma większego wpływu na skład fazowy zaczynu. Dyfraktogramy zaczynów ze szkła B (rysunek 3), są diametralnie różne od dyfraktogramów zaczynów ze szkła A. Szkło B jest znacznie bardziej reaktywne niż szkło A. Również ilość aktywatora wpływa znacznie na rodzaj powstających krystalicznych hydratów. Szerokość pików i podniesienie tła świadczą o dużej zawartości faz amorficznych w produktach hydratacji, jednakże niektóre hydraty są dobrze wykrystalizowane. Świadczy o tym intensywność pików na dyfraktogramach. Głównym produktem hydratacji jest uwodniony gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Stwierdzono również większy stopień przereagowania szkła B. Także faza o składzie z układu C-A-S-H, utworzyła głównie krystaliczny katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{8-6}(\text{SiO}_4)_{1-1.5}]$, z grupy hydrogranatów.

Proces autoklawizacji spowodował duże zmiany w składzie fa-

the results were in the range 25 – 35 MPa.

The properties of the B glasses were totally different. They have a very short setting times (30 – 120 s), but high strengths, even up to 100 MPa. The obtained results allow to suppose that the glass with the composition of gehlenite (A/S ~ 1) can give binders with the high strength. The strength of B glass shows significant influence of activator, and these results are in accordance with the work of Małolepszy (2).

The results of the examination of autoclaved samples are also shown in Fig. 1. The autoclaving process caused the increase of the strength of the A glass, but the decrease of the B glass strength. In the both cases the change of strength are probably the result of crystals morphology. Probably the long and thin crystals in the case of the paste of glass A increase the strength of hardened pastes. In the case of B glass large, cubic crystals are formed. This is the reason for increase of the porosity and indirectly decrease of the strength.

3.1. The phases composition

In the patterns of A glass (Fig. 2) the rise of “halo” is a result of the presence of unreacted glass particles and amorphous C-S-H formed. There are also some peaks, of the unreacted monticellite. The main hydration product was the amorphous C-S-H phase and the increasing amount of activator does not have a significant influence on the phase composition of the paste.

The patterns of B glass (Fig. 3), like in case of the strength tests, are totally different from A glass. The presence of Al^{3+} ions are causing the increase of the crystalline phases in the paste. The increasing content of the activator have a significant influence on the morphology of the phases formed. The high width of the peaks and the rise of “halo” means the presence of a high amount of amorphous phases in the paste. However, some hydrates are well-crystallized, that is causing the high peaks intensity on the X-ray pattern. The main crystalline hydration product is the hydrogehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Also the level of crystallized hydrates is significantly higher than in the case of the A glass. The higher degree of the B glass hydration is also proved. The presence of the C-A-S-H phase was also found, mainly as crystalline katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{8-6}(\text{SiO}_4)_{1-1.5}]$ – the member of hydrogarnet group.

The autoclaving process causes the significant changes in the composition and properties of the hydrated samples. Among the

zowym produktów hydratacji. W zaczynie ze szkła A (rysunek 4) występuje brucyt ($Mg(OH)_2$), jednak głównym produktem hydratacji jest amorficzna faza C-S-H. Znalaziono również 1,1 nm tobermoryt.

W zaczynach ze szkła B (rysunek 5) głównymi produktami hydratacji są zeolity i niewielka ilość fazy złożonej z rozтворów stałych hibschit-katoit (HK – $Ca_3Al_2[(SiO_4)_{1.5-2.5}(OH)_{1.6}]$). Znalaziono również niewielką ilość 1,1 nm tobermorytu. Jak można było oczekiwać zawartość faz krystalicznych w próbkach autoklawizowanych była znacznie większa w porównaniu z próbkami dojrzewającymi w $20^\circ C$. Głównymi produktami hydratacji są hydrogranaty (HK) i niewielka ilość zeolitów (A, analcym – $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$). Występuje również boehmit. Faza ta ma duży wpływ na odporność korozyjną zaczynów.

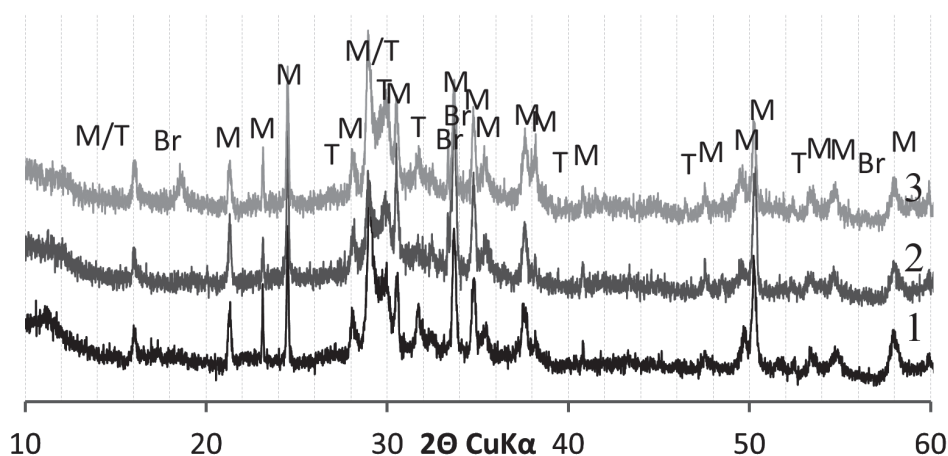
Zawartość jonów glinu w szkłe powoduje zwiększenie udziału krystalicznych produktów hydratacji, zarówno w przypadku próbek dojrzewających w $20^\circ C$, jak i autoklawizowanych.

Przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe mikrostruktury zaczynów. W przypadku zaczynów ze szkła A (rysunki 6a, 6b) stwierdzono występowanie bezpostaciowej fazy C-S-H, o niskim stosunku C/S, zawierającej jony Mg^{+2} i Na^+ . Znalaziono nieprzereagowane ziarna szkła.

Obserwacje stwardniałych zaczynów ze szkła B (rysunki 7a i 7b) wykazały obecność faz bezpostaciowych oraz niewielką zawartość faz drobnokrystalicznych. Mikrostruktura była zdominowana przez żelową fazę C-A-S-H. W tych zaczynach nie znalaziono ziaren szkła. Puste przestrzenie pomiędzy ziarnami wypełnione są przez produkty hydratacji, jednak rozrost kryształów spowodował pojawienie się luk pomiędzy dużymi kryształami.

Jak można było oczekiwać próbki po autoklawizacji zawierały znacznie więcej faz krystalicznych. Kryształy, w próbkach zaczynów ze szkła A (rysunki 6c i 6d) występowały głównie w formie włókien. Znalaziono również ziarna szkła.

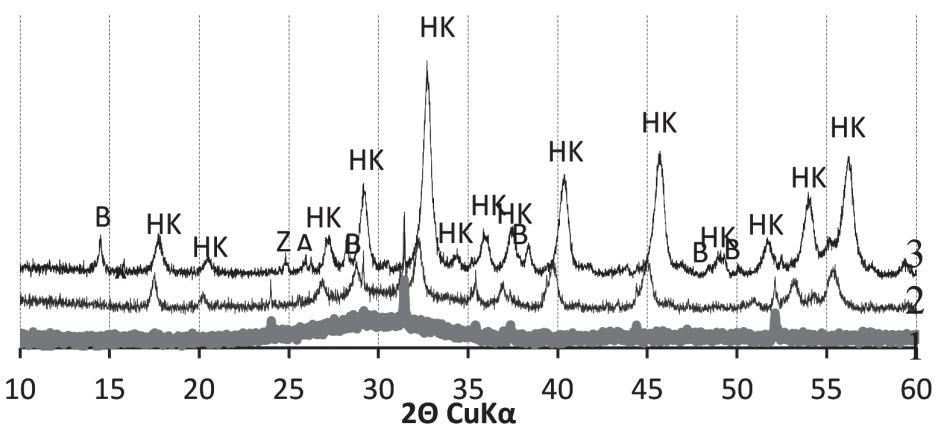
Kryształy w próbkach zaczynów ze szkła B (rysunki 7c, 7d), miały formy regularne. Ich zawartość była znacznie większa niż w zaczynach A. Wielkość niektórych kryształów była duża i zajmowały one znaczną powierzchnię przełamów. Powodowało to równocześnie zwiększenie porowatości, co przyczyniło się do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie próbek po autoklawizacji.



Rys. 4. Dyfraktogramy autoklawizowanych zaczynów A

Fig. 4. The XRD patterns of autoclaved pastes of A glass

1 – A, 2 – A3.5N, 3 – A7N. Designation as in Fig. 2 and Br – brucyt, T – 1,1 nm tobermorite



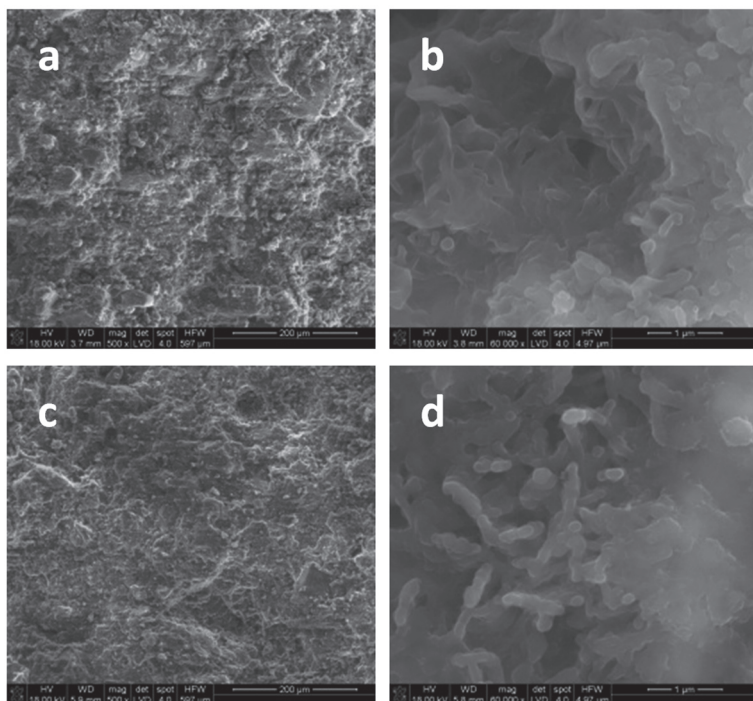
Rys. 5. Dyfraktogramy autoklawizowanych zaczynów B. Oznaczenia jak na rys. 2 oraz B – bemit, HK – hibschit-katoit

Fig. 5. The XRD patterns of autoclaved pastes of B glass. 1 – B, 2 – B3.5N, 3 – B7N. Designation as in Fig. 2 and B – boehmite, HK – hibshite-katoit

hydration products of A glass (Fig. 4) there were some peaks of brucite ($Mg(OH)_2$), but the main hydration product was also the amorphous C-S-H. The crystalline 1,1 nm tobermorite was also found.

In the case of B glass (Fig. 5) hydrated at $20^\circ C$ the main hydration products are zeolites and low content of hibshite-katoite solid solution (HK – $Ca_3Al_2[(SiO_4)_{1.5-2.5}(OH)_{1.6}]$). The low content of 1,1 tobermorite was also present. The content of crystalline products in autoclaved samples in comparison with the specimens cured at $20^\circ C$ was significantly higher. In the case of B glass, the main hydration products after the autoclaving, are hydrogranates (HK) and some amount of zeolites (A – Analcime – $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$). Among the hydration products the Boehmite (B) – the crystalline $Al_2O_3 \cdot H_2O$ was also found. As it is known this phase has an advantageous influence on the corrosion resistance of the paste.

The XRD patterns show that the presence of alumina causes the increase of crystals content in the hydrated pastes, both – cured at $20^\circ C$ and autoclaved.



Rys. 6. Mikrostruktura próbek A3,5N, a,b – dojrzewających w 20°C; c,d autoklawizowanych

Fig. 6. The microstructure of sample A3,5N, a,b – cured at 20°C, c,d – autoclaved.

4. Wnioski

Wyniki badań zaczynów ze szkła aktywowanych dodatkiem NaOH pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Obecność jonów glinu w szkłe ma w duży wpływ na postęp procesu hydratacji.
2. Wśród produktów hydratacji szkła A, bez względu na warunki hydratacji, powstaje głównie faza C-S-H. W procesie autoklawizacji powstaje niewielka ilość 1,1 nm tobermorytu.
3. W zaczynach ze szkła B, o dużej zawartości Al_2O_3 , dojrzewających w 20°C, powstają głównie hydrogranaty.
4. W przypadku szkła o dużej zawartości glinu zmiana warunków hydratacji ma duży wpływ na skład fazowy zaczynu.
5. Szkło gehlenitowe daje możliwość uzyskania zaczynów o dużej wytrzymałości, wynoszącej nawet 100 MPa, po stosunkowo krótkim czasie hydratacji.
6. Szkło monticellitowe również wykazuje aktywność hydrauliczną w przypadku aktywacji dodatkiem NaOH, jednak uzyskana wytrzymałość jest znacznie niższa niż w przypadku szkła gehlenitowego.

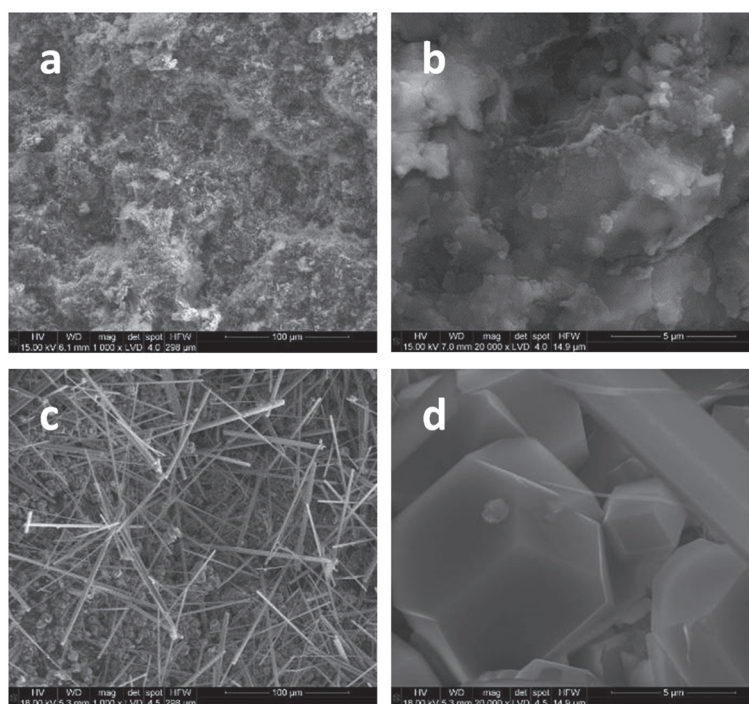
Literatura / References

1. Locher F. W., 4th ICCI Washington, t. I, s. 267, Washington 1960.
2. Małolepszy J., "Hydration and engineering properties of the alkali activated slag binders", Zeszyty naukowe AGH, Kraków 1989 (in Polish).

The examination of the samples microstructure was based on the electron scanning microscopy method. In the case of A glass (Fig. 6a,b) the observations show that the main product of the hydration is the amorphous C–S–H phase, with low C/S ratio. This phase contains Mg^{+2} ions and also Na^+ ions. The presence of unreacted glass grains was also found.

The hardened pastes of B glass hydrated at 20°C (Fig. 7a,b) have the amorphous microstructure with some amount of fine-crystalline particles. The microstructure is dominated by C-A-S-H gel. In the case of B glass there were no unreacted glass particles found. The empty space between grains was filled with amorphous or very fine-crystalline hydration products, but in the samples of this glass there were more well crystallized hydrates. The empty space between particles was also filled with the hydration products, but the growth of crystalline phases were caused the voids between the large crystals.

As it should be expected the samples after autoclaving show the increased content of the crystalline phases. The crystals in the paste of A glass (Fig 6b,c) have the fibrous morphology, however, in the paste of B glass (Fig. 7b,c), the crystals show regular morphology. Even after autoclaving, the paste of A glass shows the presence of unreacted glass particles.



Rys. 7. Mikrostruktura próbki B3,5N; a,b dojrzewając w 20°C, c,d po autoklawizacji

Fig. 7. The microstructure of the sample B3,5N; a,b – cured at 20°C, c,d – autoclaved

The content of the crystalline products in the paste of B glass was much higher. It was difficult to find the amorphous phase, among the crystalline products of hydration in this paste. The recrystallization of some products is the main factor of the increase of the porosity. These results also correlate with the strength tests that

3. MacDowell J. , 8th ICCC, Rio de Janeiro, 1986, vol. IV, p. 432 – 438, Rio de Janeiro 1986.
4. MacDowell J. F., Sorentino F., Capelle M., *Cem. Concr. Res.*, 32, 208 (2002)
5. Deja J.: Trwałość zapraw i betonów żuźlowo – alkalicznych, *Ceramika* Vol. 83, Kraków 2004 (in Polish).
6. Deja J., “Influence of slag and metakaolin on the properties of mineral pastes”, *Non Traditional Cement and Concrete*, p. 554 – 567 Brno 2005.
7. Gołek Ł., Deja J., “The influence of the chemical composition of aluminosilicate glasses on the alkali activation process”, *Non Traditional Cement and Concrete* p. 292 – 301, Brno 2008.
8. Gluchovsky W. D., “Gruntosilikaty”, *Budwilnik*, Kijov, 1957 (in Russian).
9. Govorow A. A., 7th “Hydrothermal hydration of slags”, 6th ICCC Paris, vol. II – III, p. 7 – 10, Paris 1980.
10. Roy D. M., “New strong cement materials: chemically bonded ceramics”, *Science*, vol. III, p. 651-658, 1987
11. Krivenko P. V., “Alkaline cements”, 9th ICCC New Delhi, vol. IV, p. 482-488, New Delhi 1992.
12. Shi C., “Characteristic and cementitious properties of ladle slag fines from steel production”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, p.459-462, 2002.

show the decrease of the compressive strength of the samples after autoclaving.

4. Conclusions

The results of examination of the activated glass pastes allow to formulate the following conclusions:

1. The presence of alumina ions in glass causes the significant increase of the rate of the hydration.
2. The main hydration products of A glass is C–S–H phase, independent on hydration conditions. During the autoclaving of the A glass paste low amount of the 1,1 nm tobermorite was formed.
3. In the B glass, hydrated at 20°C, with gehlenite composition the hydrogarnets were the main hydration products.
4. In case of gehlenite glass it is a possibility of influencing on the final hydration products by changing the hydration conditions.
5. The gehlenite glass paste assures the high compressive strength (even up to 100MPa) after a very short hardening period.
6. The paste of monticellite glass, activated with NaOH gives the significantly lower strength than the gehlenite glass.