

Wpływ uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na odporność siarczanową cementu

Effect of the fly ash fineness on the sulphate resistance of fly ash cement

1. Wstęp

Krzemionkowe popioły lotne są od wielu lat stosowane do produkcji cementu. Ich właściwości pucolanowe zależą od zawartości szkła, składu chemicznego i uziarnienia (1-7). Jakość popiołów lotnych warunkuje rodzaj węgla oraz temperatura jego spalania i konstrukcja paleniska kotłowego. Właściwości, a przede wszystkim uziarnienie popiołów zmieniają się w zależności od sekcji elektrofiltru, w której zostały one wytrącone ze strugi gazów spalinowych (3, 4, 8).

Cement z dodatkiem popiołów jest zaliczany do grupy cementów o dużej odporności na korozję chemiczną (9-18). Popioły zmniejszają zawartość faz w zaczynie podatnych na korozję, a przede wszystkim $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i uwodnionych glinianów wapnia. W wyniku reakcji pucolanowej powstaje głównie C-S-H o mniejszym stosunku C/S, która ma większą odporność na czynniki korozyjne od wcześniej wymienionych faz.

Jednak na zwiększenie odporności cementu popiołowego na korozję chemiczną wpływa przede wszystkim zmiana struktury porowatości (19-22). Powstający w wyniku reakcji pucolanowej żel C-S-H wypełnia lub zmniejsza wymiary porów kapilarnych. Równocześnie zwiększa się zawartość porów żelowych. Odporność cementu na korozję chemiczną jest tym większa, im mniejsze jest uziarnienie popiołów i im większa jest ich aktywność pucolanowa (23, 24).

Przeważa pogląd, że dodatek krzemionkowych popiołów lotnych do cementu w ilości 25 do 30% zwiększa znacznie jego odporność na korozję siarczanową (12-14). Jednak dotychczasowe badania nie obejmowały popiołów o uziarnieniu mniejszym od $30 \mu\text{m}$, a zwłaszcza poniżej $16 \mu\text{m}$. We wcześniejszych pracach autorów (3-4) wykazano, że te drobne frakcje popiołów mają większą aktywność pucolanową w porównaniu do frakcji złożonych z większych ziaren.

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań wpływu uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na odporność siarczanową cementu.

1. Introduction

The siliceous fly ash has been utilized for many years in cement production. The pozzolanic properties of ash are the function of vitreous phase content, as well as the chemical composition and fineness (1 -7). The quality of the fly ash component can be derived from the type of coal, temperature of combustion process and the construction of furnace installation. The properties of ash, particularly the fineness, are affected by the sections of the electrofilter where the material is precipitated during the flue gas de-dusting (3, 4, 8).

It has been found that cement with fly ash addition reveals high corrosion resistance (9 – 18). In the presence of fly ash the content of hydration products susceptible to the corrosion is reduced. It relates specially to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and hydrated calcium aluminates. The C-S-H of low C/S ratio produced as a result of pozzolanic reaction exhibits higher durability in the corrosive environment than the products mentioned earlier. However, the improved resistance of the fly ash cement material is first of all the effect of modified porosity (19 – 20). The pores are filled with gel – like C-S-H produced as a result of pozzolanic reaction; the diameters of capillary pores are reduced. Simultaneously the volume of gel pores increases. The corrosion resistance is as higher as the fly ash is finer and as its pozzolanic activity is better (23, 24).

The authors are of the opinion that at the fly ash addition to cement in amount $25 \pm 30 \%$ the corrosion resistance is significantly improved (12 -14). However, in the reports there were no data relating to the fly ash of the fineness below $30 \mu\text{m}$, and especially below $16 \mu\text{m}$. In our previous studies (3, 4) the high pozzolanic activity of these fractions, as compared to the coarser ones, was proved.

In this work the data relating to the effect of grain size of siliceous fly ash additive on the sulfate resistance of cements are presented.

2. Materiały

W badaniach zastosowano przemysłowy klinkier portlandzki, którego skład chemiczny i fazowy podano w tablicy 1. Popiół lotny z węgla kamiennego, oznaczony jako P1, P2 i P3, pochodził odpowiednio z 1, 2 i 3 sekcji elektrofiltru. Nie jest to typowy popiół lotny stosowany do produkcji cementu. Do wytworzenia cementów w laboratorium wykorzystano dwie frakcje ziarnowe popiołu: o uziarnieniu w zakresie 0 do 16 μm (frakcja A) i 16 do 32 μm (frakcja B). Właściwości poszczególnych frakcji popiołu zestawiono w tablicy 2.

Ta sama frakcja popiołu, ale z kolejnej sekcji elektrofiltru, ma większą powierzchnię właściwą. Powierzchnie właściwe tej samej frakcji popiołu P2 i P3 są porównywalne. Natomiast powierzchnia właściwa próbki popiołu P3A jest o 32% wyższa niż popiołu P1A, co wynika z większego udziału frakcji ziarnowej mniejszej od 10 μm w próbce popiołu P3A.

Ta sama frakcja popiołu, jednak wychodząca z innej sekcji elektrofiltru, wykazuje zmienną zawartość alkaliów, przy porównywalnej zawartości innych składników głównych. W przypadku próbek popiołu P1A i P3A różnica w zawartości alkaliów wynosi 28%, zaś dla popiołów P1B i P3B – aż 42%. W składzie fazowym popiołu, obok szkła, występują dwa składniki krystaliczne: kwarc ($\beta\text{-SiO}_2$) i mullit (4). Spadek udziału kwarcu przy wzrastającej zawartości SiO_2 w szkłe w tej samej frakcji popiołu, lecz wytraconej w kolejnej sekcji elektrofiltru, wskazuje na zmianę właściwości szkła (4).

Przeprowadzone badania właściwości pucolanowych popiołu, zgodnie z normą ASTM C 379, wykazały, że zawartość aktywnych składników ($\text{SiO}_{2\text{akt}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$) w próbce popiołu P3A jest aż o 44% większa niż w próbce popiołu P1A. Ze wzrostem udziału grubszej frakcji ziarnowej maleje aktywność pucolanowa popiołów. Mała aktywność pucolanowa próbki popiołu P1B powoduje, że odgrywa ona głównie rolę mikrowypełniacza w zaczynie cementowym. To zróżnicowanie aktywności pucolanowej tej samej frakcji popiołu, lecz odsianej z próbki wytraconej w różnych sekcjach elektrofiltru, jest wynikiem różnej zawartości szkła oraz innych jego właściwości (4).

Badania obejmowały siedem cementów o składzie podanym w tablicy 3. Cement portlandzki (symbol C) otrzymano przez wspólny przemiał przemysłowego klinkieru i gipsu. Cementy popiołowe uzyskano przez zmieszanie wzorcowego cementu portlandzkiego i próbek popiołu, w ilości 40% masy cementu.

3. Korozja zapraw cementowych w roztworze Na_2SO_4

Zmiany wymiarów próbek zaprawy cementowej w roztworze Na_2SO_4 o stężeniu jonów SO_4^{2-} – 16,0 +/-0,5 g/l mierzono stosując

2. Materials

The industrial Portland cement clinker of chemical and phase composition given in Table 1 was used. The fly ash samples from the black coal combustion, denoted as P1, P2 and P3, collected respectively from the 1st, 2nd and 3rd electrostatic precipitator hopper were taken as additives. These fly ash samples are not typically used in cement production. The two fly ash fractions 0-16 μm (fraction A) and 16-32 μm (fraction B) were mixed to obtain the laboratory made cements. The properties of fly ash are given in Table 2.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY KLINKIERU PORTLANDZKIEGO
CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CLINKER

Składnik component	Zawartość składnika, % mas. Content, % by mass	Udział faz mineralnych, %mas. Phase content, % by mass
SiO_2	21,62	$\text{C}_3\text{S} - 73$
Al_2O_3	4,70	$\beta\text{-C}_2\text{S} - 7$
Fe_2O_3	2,50	$\text{C}_3\text{A} - 8$
CaOtotal	66,85	$\text{C}_4\text{AF} - 8$
MgO	1,78	Uwaga: skład mineralny według Bogue'a Note: Calculation based upon Bogue method
$\text{SO}_{3\text{cal}}$	1,55	
Na_2O	0,14	
K_2O	1,06	
CaOwolne	1,09	

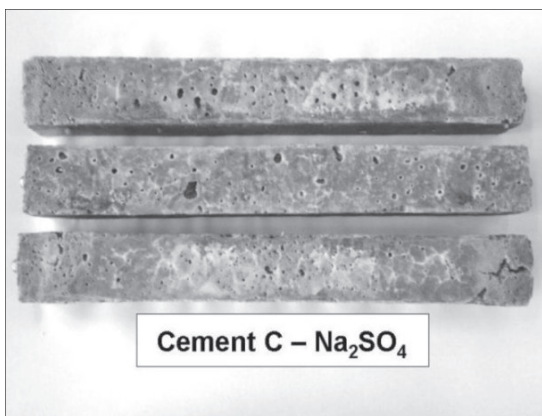
The same fly ash fraction collected from the subsequent electrofilter hopper reveals higher specific surface. The specific surfaces of analogous P2 and P3 fly ash fraction are similar while the surface of P3 fly ash is about 32% higher than the value for P1A; this is the consequence of higher ratio of the finest fraction, that is below 10 μm , in the P3A sample.

The fractions collected from different electrofilter hoppers show variable alkali contents, at similar percentage of the other main components. In case of the P1A and P3A samples the difference is 28%, while for P1B and P3B – as high as 42%. There are two crystalline components apart from the vitreous phase, that is quartz ($\beta\text{-SiO}_2$) and mullite (4). Decreasing quartz contents at higher SiO_2 in the fly ash glass, in analogous fractions originating from the subsequent electrofilter hopper, indicate the modification of the properties of glassy component (4).

The pozzolanic activity tests according to the ASTM C 379 standard show that the active components ($\text{SiO}_{2\text{active}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{active}}$) content in the P3A fly ash sample is about 44% higher than in P1A. The pozzolanic activity decreases with the ratio of coarse grains. The P1B sample plays a role of microfiller in cement paste, because of the low pozzolanic activity. The variable activity in case of the analogous fractions collected in different electrofilter hoppers results from the variable glassy component content and varying properties of this material (4).

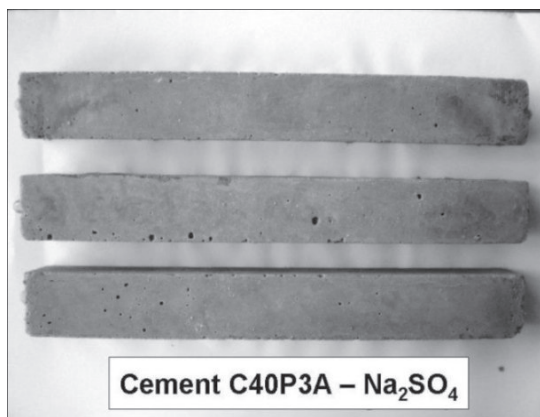
metodę podaną w normie polskiej PN-B-19707, opartej na projekcie normy europejskiej prENV 196-X. Wyniki podano w tablicy 4. Przykładowe zdjęcia beleczek z zapraw cementowych pokazano na rysunkach 1-3.

Jak można było oczekiwać, największą ekspansję wykazuje zaprawa z cementu bez dodatku popiołu. Po 3 miesiącach, ekspansja tej zaprawy osiąga 0,05%, jednak bez wykrywalnych wzrokowo zniszczeń powierzchniowych beleczek. Pomiędzy 7 a 10 miesiącem przechowywania w roztworze Na_2SO_4 , wielkość ekspansji próbek wzrosła blisko dwukrotnie. Pociągnęło to za sobą wystąpienie licznych odprysków na krawędziach beleczek oraz spękań na ich powierzchni [rysunek 1]. Po 2 latach, ekspansja zaprawy przekroczyła 1,40%.



Rys. 1. Beleciki zaprawy z cementu portlandzkiego po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4

Fig. 1. Portland cement mortar bars after 2 years storage in Na_2SO_4 solution



Rys. 2. Beleciki zaprawy cementowej C40P3A po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4

Fig. 2. Cement mortar bars with C40P3A fly ash addition after two years storage in Na_2SO_4 solution

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE RÓŻNYCH FRAKCJI POPIOŁU LOTNEGO
CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF DIFFERENT FLY ASH FRACTIONS

Parameter	P1A	P1B	P2A	P2B	P3A	P3B
Str. prażenia LOI	0,9	0,4	1,2	0,8	1,6	1,0
$\text{SiO}_2/\text{SiO}_{2\text{akt}}^{1)}$	51,6/13,1	53,8/5,7	50,1/16,1	52,1/7,1	48,8/18,9	51,2/8,3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}^{1)}$	29,0/9,5	28,3/4,2	29,5/11,5	28,9/5,2	29,8/13,6	29,3/6,1
Fe_3O_3	6,7	6,5	6,9	6,7	7,1	6,8
CaO_{cal}	4,2	4,5	3,8	4,0	3,7	3,9
MgO	2,1	2,5	1,9	2,3	1,8	2,1
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	4,7	3,3	5,6	4,3	6,0	4,7
$\text{SO}_{3\text{total}}$	0,8	0,7	1,0	0,9	1,2	1,0
Pow. wt. w/g Blaine'a, m^2/kg Blaine specific surface, m^2/kg	570	270	720	340	750	360

¹⁾ $\text{SiO}_{2\text{active}}, \text{Al}_2\text{O}_{3\text{active}}$ – according to ASTM C 379

Seven cements were produced; their composition is given in Table 3. Portland cement (C) was prepared by co-grinding of portland cement clinker with gypsum. Fly ash cements were obtained by mixing of this reference cement and fly ash added as 40% by mass of cement.

3. Corrosion of cement mortars in Na_2SO_4 solution

The linear changes of mortar samples stored in Na_2SO_4 solution with SO_4^{2-} ions concentration of 16.0 +/-0.5 g/l were measured according to the Polish standard PN-B-19707 corresponding to the prENV 196-X. The results are given in Table 4. Some examples are illustrated as Figs 1 – 3.

As one could expect the cement mortar without fly ash reveals the highest expansion. After 3 months the expansion of this sample is 0,05% but there is no visible destruction on the surface. Between 7 and 10 months storage in Na_2SO_4 solution the expansion increases almost twice. As a consequence there are numerous exfoliations on the edges and cracks on the surfaces [Fig. 1]. After two years exposure the expansion exceeds 1.40%.

The addition of fly ash 0÷16 μm fraction affects beneficially the resistance of mortars in sulfate environment. After 3 months storage the expansion of mortar made from C40P1A cement is about 43% lower than in case of mortar without fly ash. In case of C40P3A the reduction of expansion is higher and attains 67%. After 2 years there are some cracks on the surface of C40P1A mortar bar while the C40P3A mortar is relatively stable [Fig. 2]. Expansion of this sample is as low as 0.071%, that is twenty times lower than the value for Portland cement mortar.

The expansion of mortar produced using the 16÷32 μm fly ash fraction is less reduced. After 3 months storage the expansion of mortar made from C40P1B cement is about 25% lower than in case of mortar without fly ash, while the expansion of mortar

Próbki popiołu lotnego o uziarnieniu 0 do 16 µm korzystnie wpływają na odporność zapraw na korozję siarczanową. Po 3 miesiącach, ekspansja zaprawy z cementu C40P1A jest o 43% mniejsza niż zaprawy z cementu bez dodatku popiołu. W przypadku zaprawy z cementu C40P3A spadek ekspansji jest większy i wynosi 67%. Po 2 latach, na powierzchni zaprawy z cementu C40P1A widoczne są niewielkie spękania. Natomiast zaprawa z cementu C40P3A zachowuje dużą trwałość (rysunek

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY CEMENTÓW

COMPOSITION OF CEMENT SAMPLES

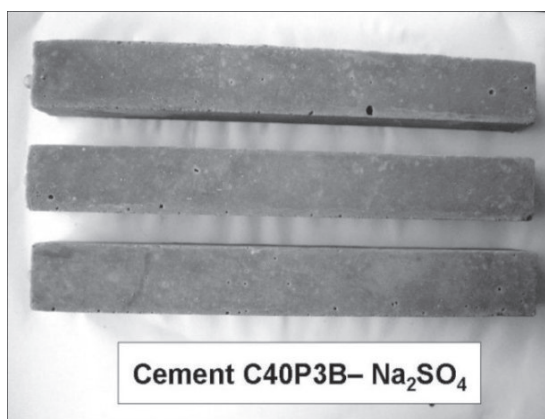
Cement	Pow. Blaine'a, m ² /kg Blaine specific surface, m ² /kg	Zawartość popiołów lotnych, %m.c. Fly ash content, % by mass of cement					
		P1A	P1B	P2A	P2B	P3A	P3B
C	350	—	—	—	—	—	—
C40P1A	440	40	—	—	—	—	—
C40P1B	320	□	40	—	—	—	—
C40P2A	500	—	—	40	—	—	—
C40P2B	350	—	—	—	40	—	—
C40P3A	510	—	—	—	—	40	—
C40P3B	360	—	—	—	—	—	40

Tablica 4 / Table 4

EKSPANSJA ZAPRAW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM RÓŻNYCH FRAKCJI POPIOŁU LOTNEGO

EXPANSION OF CEMENT MORTARS MADE WITH DIFFERENT FRACTIONS OF FLY ASH

Cement	Wielkość ekspansji w % po upływie tygodni: Expansion, %, after weeks:									
	4	8	12	16	20	24	28	40	52	104
C	0,019	0,030	0,052	0,089	0,143	0,218	0,315	0,428	0,664	1,405
C40P1A	0,015	0,020	0,030	0,042	0,057	0,073	0,089	0,105	0,112	0,152
C40P1B	0,017	0,025	0,039	0,061	0,092	0,131	0,176	0,225	0,252	0,412
C40P2A	0,011	0,014	0,021	0,029	0,039	0,049	0,060	0,069	0,073	0,096
C40P2B	0,014	0,021	0,033	0,050	0,074	0,102	0,135	0,170	0,189	0,293
C40P3A	0,009	0,012	0,017	0,023	0,030	0,038	0,046	0,053	0,056	0,071
C40P3B	0,012	0,018	0,027	0,041	0,059	0,080	0,104	0,129	0,143	0,214



Rys. 3. Belecзки zaprawy cementowej C40P3B po 2 latach przechowywania w roztworze Na₂SO₄

Fig. 3. Cement mortar bars with C40P3B fly ash addition after two years storage in Na₂SO₄ solution

2), a jej ekspansja wynosi tylko 0,071% i jest dwudziestokrotnie mniejsza niż zaprawy z cementu portlandzkiego.

Próbki popiołu lotnego o uziarnieniu 16 do 32 µm mają mniejszy wpływ na ekspansję zapraw. Po 3 miesiącach, ekspansja zaprawy z cementu C40P1B jest o 25% mniejsza niż zaprawy z ce-

made from C40P3B cement is about 48% lower. After 2 years the expansion of C40P1B mortar is 0.412%; on the surface there are small exfoliations and cracks. The C40P3B mortar shows better durability [Fig. 3].

4. Strength of cement mortars stored in Na₂SO₄ solution

The compressive strength of cement mortars stored in Na₂SO₄ solution was determined according to the PN-EN 196-1 standard. The results are given in Table 5.

The highest strength decrease is observed in case of the Portland cement mortar, that is about 11% and 12% smaller after 90 days and 180 days respectively, as compared to the values for reference samples stored in water. After one year the compressive strength value is 39.2 MPa and this is about 27% less in relation to the 180 days strength. Further strength drop takes place after 2 years and this is the consequence of destructive changes in the microstructure of mortar.

The mortars produced with the 0-16 µm fly ash fractions attain higher strength when stored in Na₂SO₄ solution as compared to those stored in water. After 90 days the strength increase in

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM RÓŻNYCH FRAKCJI POPIOŁU LOTNEGO
 COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS PRODUCED WITH DIFFERENT FRACTIONS OF FLY ASH

Cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa próbek dojrzewających w Na ₂ SO ₄ i w wodzie po upływie dni: Compressive strength of cement mortars, MPa, in the Na ₂ SO ₄ solution and water at age in days:					
	90 days		180 days		365 days	730 days
	Na ₂ SO ₄	woda	Na ₂ SO ₄	woda	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
C	50,9	54,4	53,8	60,2	39,2	26,3
C40P1A	51,7	48,2	58,1	55,2	59,0	59,7
C40P1B	25,4	28,4	25,0	36,8	23,9	23,1
C40P2A	64,2	59,5	71,3	68,4	74,3	77,0
C40P2B	34,7	37,6	35,2	45,8	34,9	35,1
C40P3A	71,1	64,7	80,6	74,3	84,6	88,6
C40P3B	40,1	42,0	42,3	49,7	43,4	43,9

mentu bez dodatku popiołu. Natomiast ekspansja zaprawy z cementu C40P3B jest o 48% mniejsza niż zaprawy z cementu portlandzkiego. Po 2 latach, ekspansja zaprawy z cementu C40P1B wynosi 0,412%, a na powierzchni zaprawy widoczne są niewielkie odpryski i spękania. Zaprawa z cementu C40P3B wykazuje lepszą trwałość w roztworze Na₂SO₄ [rysunek 3].

4. Wytrzymałość zapraw cementowych przechowywanych w roztworze Na₂SO₄

Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych przechowywanych w roztworze Na₂SO₄ oznaczono zgodnie z normą PN-EN 196-1. Wyniki badań podano w tablicy 5.

Zaprawa z cementu portlandzkiego wykazuje największy spadek wytrzymałości. W stosunku do próbek dojrzewających w wodzie wynosi on od 11% po 90 dniach do blisko 12% po 180 dniach. Po roku, zaprawa ta osiąga wytrzymałość 39,2 MPa, a spadek w stosunku do wytrzymałości po 180 dniach jest duży i wynosi 27%. Po 2 latach zachodzi dalszy spadek wytrzymałości, co świadczy o niekorzystnych zmianach zachodzących w mikrostrukturze tej zaprawy.

Zaprawy z cementu z dodatkiem popiołu lotnego o uziarnieniu 0÷16 µm osiągają większą wytrzymałość w przypadku próbek dojrzewających w roztworze Na₂SO₄ w porównaniu z próbkami zapraw dojrzewającymi w wodzie. Po 90 dniach, przyrost wytrzymałości zaprawy z cementu C40P3A wynosi 10% w stosunku do próbek dojrzewających w wodzie, natomiast zaprawy z cementu C40P1A – 7%. Po 2 latach, wytrzymałość zaprawy z cementu C40P3A wynosi 88,6 MPa i jest blisko trzy i półkrotnie większa niż zaprawy z cementu portlandzkiego. Natomiast wytrzymałość zaprawy z cementu C40P1A jest dwukrotnie większa niż zaprawy z cementu bez dodatku popiołu.

Natomiast zaprawy z cementu z dodatkiem popiołu lotnego o uziarnieniu 16 do 32 µm, dojrzewające w roztworze Na₂SO₄, mają mniejszą wytrzymałość w stosunku do zapraw dojrzewających

case of the samples from C40P3A is 10% in relation to those stored in water, while in case of the samples from C40P1A – 7%. After 2 years the strength of the samples from C40P3A is 88.6 MPa, that is nearly three and a half times higher than the value for the Portland cement samples. The strength of the samples from C40P1A is two times higher than the value for the mortars without fly ash.

At the same time the mortars with the 16÷32 µm fly ash fraction, cured in Na₂SO₄ solution exhibit lower strength than the ones cured in water. After 90 days the difference is 11% for the C40P1B mortar and 5% for the samples produced from C40P3B cement. After 2 years the reduction of the C40P1B mortar strength is negligible, however, in comparison to the value for the Portland cement mortar is significant and equal to 12%. This lower strength of the C40P1B mortar can be presumably attributed to the lower gel-like C-S-H in cement matrix. On the other hand, after 2 years the strength of C40P3B mortar is about 67% higher than the strength of Portland cement sample.

5. Microstructure of mortars stored in Na₂SO₄ solution

The examination of microstructure was carried out on the samples cured 2 years in the Na₂SO₄ solution. The results are presented as Figs 4 – 7. Only the samples with fly ash collected from the first and the third hopper of electrofilter are shown.

In the mortar produced from Portland cement only the large ettringite crystals are visible, occurring both in the pores and surrounding the sand grains [Fig. 4]. The massive ettringite rings around the sand grains can be the source of microcracks in the sand – cement matrix interface or throughout the matrix (25 – 29).

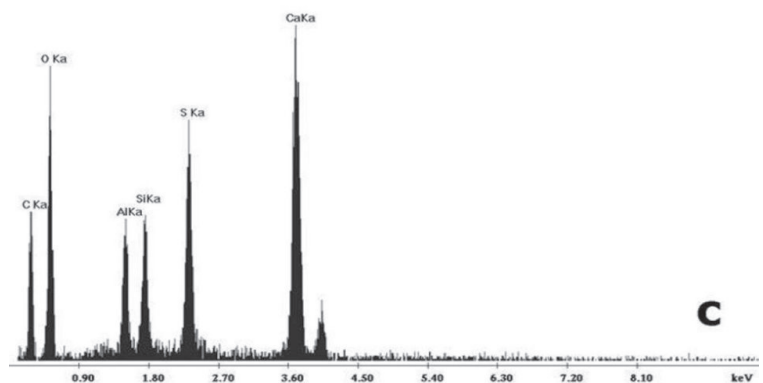
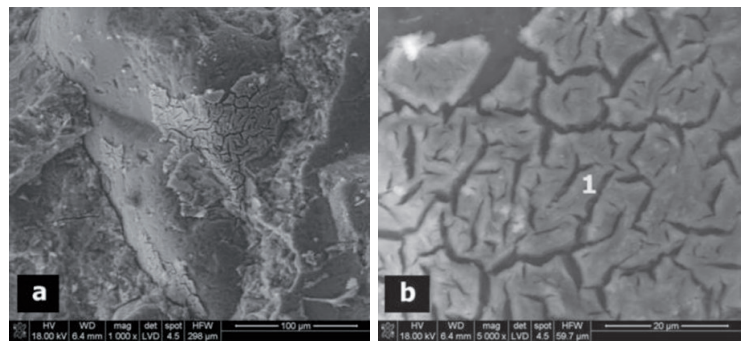
As it has been found basing on the scanning electron microscopy observations, the addition of the 0÷16 µm fly ash fraction brings about the increase of gel-like C-S-H content in the matrix. The highest C-S-H gel content is found in the C40P3A mortar [Fig. 6]. The significant amount of this gel-like C-S-H having low CaO/SiO₂

w wodzie. Po 90 dniach, różnica wytrzymałości wynosi 11% dla zaprawy z cementu C40P1B i 5% dla zaprawy z cementu C40P3B. Po 2 latach, zmniejszenie wytrzymałości zaprawy z cementu C40P1B jest niewielkie, jednak w stosunku do zaprawy z cementu portlandzkiego jest wyraźne i wynosi 12%. Ta znacznie mniejsza wytrzymałość zaprawy z cementu C40P1B może być prawdopodobnie związana z mniejszym udziałem żelowego C-S-H w matrycy cementowej. Natomiast wytrzymałość zaprawy z cementu C40P3B jest po 2 latach o 67% większa niż zaprawy z cementu portlandzkiego.

5. Mikrostruktura zapraw cementowych przechowywanych w roztworze Na_2SO_4

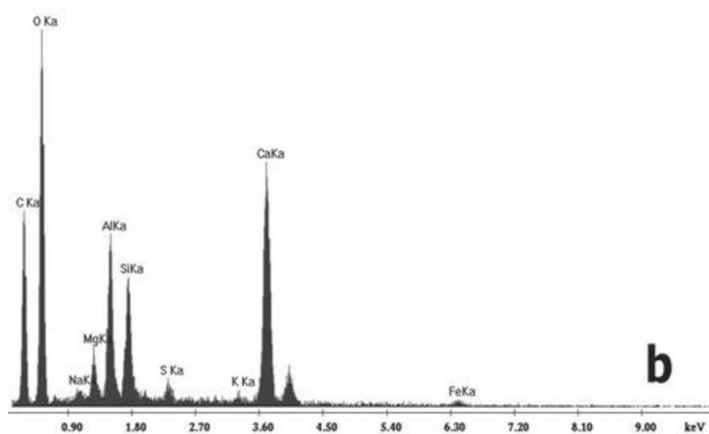
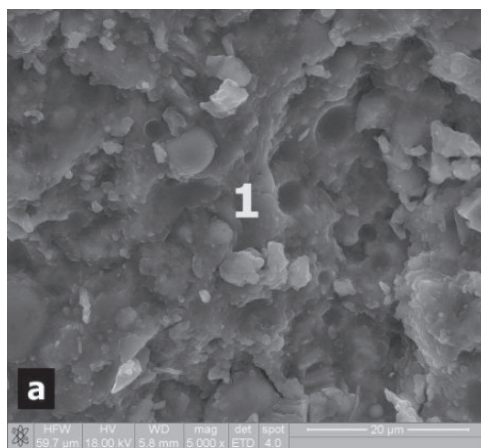
Badania mikrostruktury przeprowadzono na próbkach zapraw cementowych po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 . Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4-7. Zaprezentowano jedynie obserwacje mikrostruktury zapraw z dodatkami próbek popiołu pobranych z 1 i 3 sekcji elektrofiltru.

W zaprawie z cementu portlandzkiego występują duże kryształy ettringitu, zarówno w porach zaczynu, jak również wokół ziaren piasku [rysunek 4]. Otoczki „masywnego” ettringitu, tworzące się wokół ziaren piasku mogą prawdopodobnie powodować powstawanie mikropęknięć w strefie przejściowej ziarno piasku – matryca cementowa, lub w samej matrycy (25-29).



Rys. 4. a) Zaprawa z cementu portlandzkiego po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 ; b) ettringit; c) mikroanaliza rentgenowska ettringitu w pkt 1 (duża zawartość krzemu pochodzi prawdopodobnie z matrycy cementowej bogatej w C-S-H)

Fig. 4. a) Portland cement mortar after two years storage in the Na_2SO_4 solution; b) ettringite; c) X-ray microanalysis of ettringite in point 1 (high Si content results presumably from cement matrix rich in C-S-H)

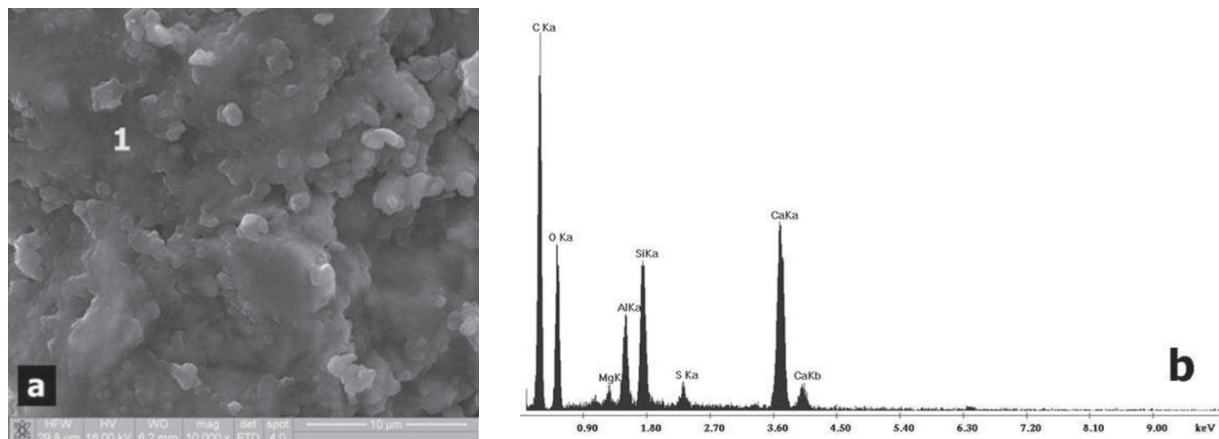


Rys. 5. a) Zaprawa z cementu C40P1A po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 ; b) mikroanaliza rentgenowska ziarna popiołu pokrytego żelem C-S-H w pkt. 1

Fig. 5. a) C40P1A cement mortar after two years storage in the Na_2SO_4 solution; b) X-ray microanalysis of fly ash grain covered by gel of C-S-H in point 1

Jak wynika z obserwacji pod elektronowym mikroskopem skaningowym, próbki popiołu lotnego o uziarnieniu 0÷16 μm zwiększają w matrycy cementowej zawartość żelu C-S-H. Największą zawartość żelu C-S-H obserwuje się w zaprawie z cementu C40P3A [rysunek 6]. Ta znaczna zawartość żelu C-S-H o małym stosunku molowym CaO/SiO_2 korzystnie wpływa na odporność zaprawy na korozję siarczanową. Badania wykazały także

ratio affects well the resistance of mortar to the sulfate corrosion. In this mortar the ettringite enriched in silica was also detected [Fig. 6], however this silica may originate from C-S-H - rich matrix. In the C40P1A mortar the C-S-H is less abundant [Fig. 5]. There is a fly ash grain on the SEM image of this sample, covered with C-S-H; that is why the Ca level found from microanalysis is higher [Fig. 5].



Rys. 6. a) Zaprawa z cementu C40P3A po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 ; b) mikroanaliza rentgenowska C-S-H w pkt 1
 Fig. 6. a) C40P3A cement mortar after two years storage in the Na_2SO_4 solution; b) X-ray microanalysis of C-S-H in point 1

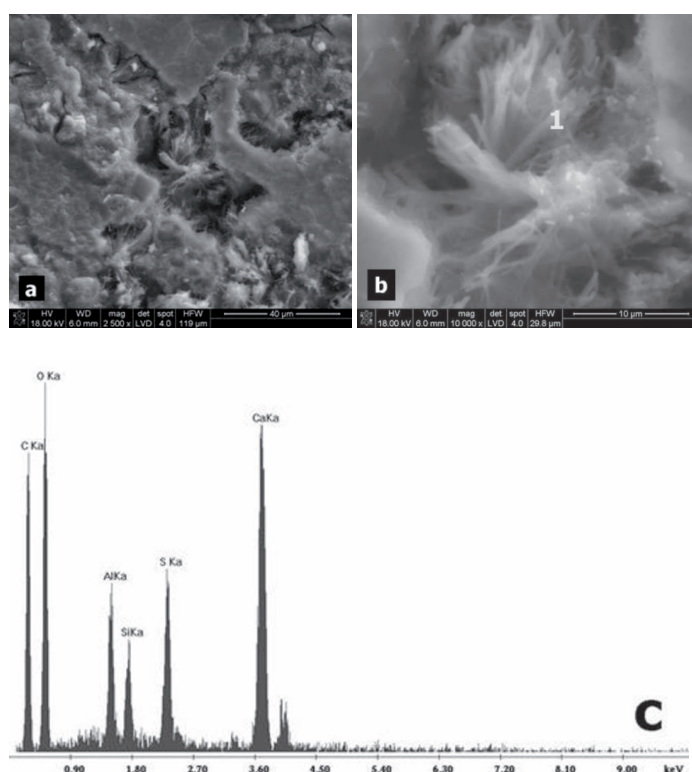
obecność w zaprawie z cementu C40P3A ettringitu wzbogaconego w krzem [rysunek 6], aczkolwiek krzem może pochodzić z matrycy bogatej w C-S-H. W zaprawie z cementu C40P1A zawartość żelu C-S-H jest mniejsza [rysunek 5]. W zaprawie z cementu C40P1A stwierdzono ponadto ziarno popiołu pokryte żelazem C-S-H, co zwiększyło zawartość wapnia w mikroanalizie [rysunek 5].

W zaprawach z dodatkiem próbek popiołu lotnego o uziarnieniu $16\div 32\ \mu\text{m}$ obserwowana pod mikroskopem skaningowym zawartość ilości żelu C-S-H jest mniejsza. W zaprawie z cementu C40P1B obserwuje się znaczną ilość kryształów ettringitu [rysunek 6], które miejscami tworzą formy „masywne” [rysunek 6b]. W zaprawie z cementu C40P3B występuje dużo żelu C-S-H oraz duże kryształy ettringitu, które jednak wywołują mniejszą ekspansję niż jego formy drobnokryształiczne.

6. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Popioły lotne o uziarnieniu mniejszym od $32\ \mu\text{m}$ zwiększają trwałość zapraw w środowisku korozyjnym.
2. Największą odporność siarczanową spośród badanych próbek wykazuje zaprawa z cementu z dodatkiem próbki popiołu o uziarnieniu mniejszym od $16\ \mu\text{m}$, odebranego z 3 sekcji elektrofiltru. Wiąże się to nie tylko z uziarnieniem popiołu, ale również z innym składem szkła, bogatszego w krzemionkę.
3. Zaprawa z dodatkiem próbki popiołu o uziarnieniu mniejszym od $16\ \mu\text{m}$, odebranego z 3 sekcji elektrofiltru (C40P3A), po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 , zachowuje dużą odporność, a jej ekspansja jest dwudziestokrotnie mniejsza niż zaprawy z cementu portlandzkiego.
4. Zaprawa z cementu C40P3A, po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 , osiąga wytrzymałość bliską $90\ \text{MPa}$, która jest trzy i półkrotnie większa niż zaprawy z cementu portlandzkiego.
5. W zaprawie z cementu portlandzkiego występują duże kryształy ettringitu, zarówno w porach zaczynu jak również wokół ziaren piasku.



Rys. 7. a) Zaprawa z cementu C40P1B po 2 latach dojrzewania w roztworze Na_2SO_4 ; b) ettringit; c) mikroanaliza rentgenowska ettringitu w pkt 1 (duża zawartość krzemu pochodzi prawdopodobnie z matrycy cementowej)
 Fig. 7. a) C40P1B cement mortar after two years of storage in the Na_2SO_4 solution; b) ettringite; c) X-ray microanalysis of ettringite in point 1 (high Si content results presumably from cement matrix rich in C-S-H)

In the samples produced with the $16\div 32\ \mu\text{m}$ fly ash fraction the C-S-H content, as observed under SEM, is lower. In the C40P1B mortar a significant amount of ettringite is found [Fig. 6] and incidentally this phase occurs in the form of massive crystals [Fig. 6b]. In the C40P3B mortar, apart from high C-S-H gel content, there are also large ettringite crystals, but they give lower expansion than the fine-grained forms.

6. W zaprawie z cementu C40P3A występuje duża zawartość żeluz C-S-H o małym stosunku molowym CaO/SiO₂.

Temat zrealizowano w ramach działalności statutowej Nr 11.11.160.451.

Literatura / References

1. F. Massazza, w *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998, s. 471.
2. W. Kurdowski, *Chemia cementu*, PWN, Warszawa, 1991.
3. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, V Konf. PTCer., *Ceramika*, vol. 103, s. 1143, Zakopane, 2005.
4. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, 53 Konf. Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, t. 3, s. 119, Krynica, 2007.
5. R.C. Joshi, G.S. Natt, R.L. Day, D.D. Tilleman, *Mat. Res. Soc. Sym.*, 1985, vol. 43, p. 31.
6. R.C. Sharma, N.K. Jain, S.N. Ghosh, *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 1, p. 41 (1993).
7. F.H. Hubbard, R.K. Dhir, M.S. Ellis, *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, no. 2, p. 185 (1985).
8. S.H. Lee, E. Sakai, M. Diamon, W.K. Bang, *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, p. 1791 (1999).
9. Z. Ściślewski, *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa, 2005.
10. J.D. Bapat, *Advances in Cement Research*, vol. 13, p. 139 (2001).
11. O.S.B. Al-Amoundi, M. Maslehuddin, M.M. Saadi, *ACI Mat. Journal*, vol. 92, p. 15 (1995).
12. W. Kurdowski, w *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, ABI Books Pvt. Ltd., New Delhi, 1993, vol. 4, p. 448.
13. S. Chłędziński, *Praca doktorska*, AGH, Kraków, 1999.
14. Z. Giergiczny, 10th ICCC, vol. 4, p. 4iv019, Göteborg, 1997.
15. M. Schneider, S. Puntke, H. Sylla, K. Lipus, 11th ICCC, p. 1555, Durban, 2003.
16. W. Kurdowski, *Dodatki mineralne do cementu a trwałość betonu*, Monografia 106, Politechnika Krakowska, Kraków, 1990.
17. K. Torii, T. Sasatani, M. Kawamura, *Inter. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, vol. 2, p. 701, Bangkok, 1998.
18. S. Chłędziński, A. Garbacik, *Kurdowski Symp. "Science of Cement and Concrete"*, Kraków, 2001.
19. D.N. Winslow, S. Diamond, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 57, p. 193 (1974).
20. C.L. Page, N.R. Short, A.El Tarras, *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, p. 395 (1981).
21. H.G. Midgley, J.M. Illston, 7th ICCC, vol. 3, p. VII-101, Paris, 1980.
22. H. Vshiyama, H. Jwakura, T. Fukunaga, *Rev. 30 Gen. Meet., Cem. Assoc. Japan*, p. 47, Tokyo, 1976.
23. P. Chindapasirt, C. Jaturapitakkul, T. Sinsiri, *Cem. Concr. Comp.*, vol. 27, p. 425 (2005).
24. P. Chindapasirt, S. Homwuttivong, V. Sirivatnanon, *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, p. 1087 (2004).
25. W. Kurdowski, *Opóźniony ettringit – stan zagadnienia*, *Cement wapno beton*, Nr 4, s. 142 (2001).
26. D. Heinz, U. Ludwig, 8th ICCC, vol. 3, p. 189, Rio de Janeiro, 1986.
27. C. Famy, *PhD thesis*, Imperial College, London, 1999.
28. K.L. Scrivener, H.F.W. Taylor, *Adv. Cem. Res.*, vol. 5, p. 139 (1993).
29. K.L. Scrivener, M.C. Lewis, 10th ICCC, vol. 4, p. 4IV061, Göteborg, 1997.

6. Conclusions

The following conclusions can be drawn basing upon the results presented above:

1. The addition of fly ash fraction less than 32 μm brings about the rise of cement mortar durability in sulfate environment.
2. The highest sulfate corrosion resistance is found in case of the mortar produced using the fly ash fraction less than 16 μm from the third hopper of electrofilter. This can be related not only to the fineness but also to the composition of the fly ash vitreous phase, rich in silica.
3. The mortar produced using the fly ash fraction less than 16 μm from the third hopper of electrofilter (C40P3A) is stable after 2 years storage in the Na₂SO₄ solution and exhibits low expansion, that is twenty times lower than the value for Portland cement mortar.
4. The compressive strength of C40P3A mortar after 2 years storage in the Na₂SO₄ solution attains 90 MPa, that is three and a half times higher than the value for Portland cement mortar.
5. In the mortar produced from Portland cement the large ettringite crystals are visible, occurring both in the pores and surrounding the sand grains.
6. In the C40P3A mortar the significant amount of gel-like C-S-H having low CaO/SiO₂ ratio is detected.