Wpływ popiołu lotnego na wczesną i późną hydratację cementu portlandzkiego

Influence of coal fly ash on early-age and late-age hydration of Portland cement

Shuxia Feng^{1*}, Linglin Xu²

¹College of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China ²Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China *Corresponding author: S.X. Feng, e-mail: mse_fengsx@ujn.edu.cn

Streszczenie

Badania dotyczące wpływu popiołu lotnego na hydratację stanowia podstawę stosowania go w kompozytach cementowych. Aby wyjaśnić ten wpływ, wykonano badania procesu hydratacji cementu portlandzkiego, w tym m. in. szybkości hydratacji, zmian składu fazowego produktów hydratacji metodą analizy termicznej i dyfrakcji rentgenowskiej. Dokonano także obserwacji mikrostruktury wraz z analizą obrazu. Omówiono różnice między referencyjnym zaczynem cementowym oraz zaczynem zawierającym popiół lotny w celu weryfikacji wpływu popiołu lotnego o niskiej zawartości wapnia na postęp hydratacji cementu. Popiół lotny sprzyjał tworzeniu się Ca(OH)₂ w ciągu pierwszych 24 godzin i zwiększył ilość Ca(OH)₂ i wody chemicznie związanej odpowiednio o 20,4% i 13,0%. Postęp hydratacji faz klinkierowych był większy w późniejszym etapie, w szczególności dla C₄AF. Ze względu na efekty "rozcieńczania" i "adsorpcji" popiół lotny opóźnił lub nawet uniemożliwił powstawanie wewnętrznych produktów hydratacji i promował występowanie tzw. ziaren Hadleya. Po 7 dniach hydratacji strefa między nieuwodnionym rdzeniem klinkieru a zewnętrznymi produktami hydratacji była mniej gęsta, osiągnęła około 18 µm w mieszance z popiołem lotnym, co jest ważnym powodem przyspieszenia hydratacji cementu na skutek ułatwionej dyfuzji. Ponadto popiół lotny stabilizował ettringit i opóźniał jego konwersję do monosiarczanu, co wynikało prawdopodobnie z uwalniania jonów siarczanowych z popiołu lotnego, niż jak przypuszczano z opóźnionej hydratacji C₃A.

Słowa kluczowe: Popiół lotny; analiza obrazu; cement portlandzki; produkt hydratacji; postęp hydratacji

Summary

The effect of fly ash on hydration properties of cement is the theoretical basis of the application of fly ash in cement-based materials. In order to clarify the effect, hydration properties of Portland cement, such as hydration rate, hydration product and microstructure, were investigated by image analysis, thermal analysis and X-ray diffraction in this paper. The differences between the cement slurry with and without fly ash were discussed to gain clarity of the effect of low calcium fly ash on the hydration progress of the cement. Fly ash promoted Ca(OH)₂ formation within the first 24 hours, and increased the amount of Ca(OH)₂ and chemically bound water produced by unit mass cement hydration by 20.4 % and 13.0 %, respectively. The progress of hydration of the clinker minerals was accelerated in the late stage, most notably C₄AF. Due to "dilution" and "adsorption" effects, fly ash delayed or even prevented the formation of inner hydration products and prolonged the existing time of Hadley particles. At the age of 7 days, the interspace between unhydrated clinker core and the outer hydration products reached up to about 18 µm in fly ash blended slurry. These long-lasting interspaces facilitated the migration of ions and water, which should be a very important reason for the accelerated hydration of the cement by fly ash. In addition, fly ash stabilized ettringite and delayed its conversion to monoosulfate, which was more likely due to the continuous release of sulfate ions from fly ash than delayed C₃A hydration.

Keywords: fly ash, image analysis, Portland cement, hydration product, hydration progress

1. Wprowadzenie

Popiół lotny węglowy to pozostałość w procesie spalania węgla gromadzona w procesie oczyszczania gazów spalinowych. Składa się głównie ze szkła glinokrzemianowego modyfikowanego wapniem, żelazem, magnezem i innymi pierwiastkami. Jest to składnik, który może reagować z Ca(OH)₂ [CH] w środowisku alkalicznym, tworząc żele glinokrzemianowe. Cement portlandzki to powszechnie stosowane spoiwo hydrauliczne, jego środowisko jest silnie alkaliczne i bogate w CH. Stąd też, popiół lotny mający właściwości pucolanowe stosowany jest jako dodatek mineralny lub składnik główny cementów powszechnego użytku, co ma znaczące korzyści ekonomiczne i wpływa na ochronę środowiska (1). W związku z tym teorie dotyczące hydratacji kompozytowego układu popiołu lotnego i cementu budzą coraz większe zainteresowanie w celu przewidywania właściwości i optymalizacji składu kompozytów cementowych (2,3). Mechanizm wpływu popiołu lotnego na hydratację cementu były intensywnie badane w przeszłości (4,5).

Produkty hydratacji cementu portlandzkiego są prawie takie same jak dla mieszaniny cementu z popiołem lotnym. Istnieją jednak znaczne różnice w ilości i składzie chemicznym. W wyniku "wtórnej hydratacji" popiół lotny powoduje zmniejszenie ilości i zmniejszenie wielkości ziaren CH w późnych okresach hydratacji. Ponadto, ukierunkowana krystalizacja i kondensacja CH są osłabione (6,7). Stosunek molowy wapnia do krzemu w fazie C-S-H zmniejsza się wraz z dodatkiem popiołu lotnego, a stosunek molowy glinu do krzemu wzrasta ze względu na charakterystyke składu popiołu lotnego, który jest bogaty w glin i ubogi w wapń. Jednocześnie wzrasta współczynnik podstawienia Mg2+, Na+, K+ i innych jonów alkalicznych w fazie C-S-H (8). Wczesne badania zakładały, że popiół lotny przyspiesza hydratację cementu, teorie przyspieszenia "nukleacji" i "rozcieńczania" były powszechnie akceptowane (6,9). Jednak coraz więcej badań wykazuje, że popiół lotny ma różny wpływ na różne fazy klinkieru, a wnioski z tych badań były dość zróżnicowane lub całkowicie sprzeczne. Niektórzy badacze twierdzili, że popiół lotny przyspiesza hydratację C₃S (10,11). Uważano, że na początkowym etapie hydratacji cząstki popiołu lotnego sprzyjały tworzeniu C-S-H, a krystalizacja CH zachodziła w "centrach aktywnych" na powierzchni popiołu (9). Jednak inne badania sugerowały, że popiół lotny, zwłaszcza jego drobne cząstki, opóźniają hydratację C₃S i zmniejszają ilość fazy C-S-H, która strąca się w ciągu 1 dnia hydratacji (7). Tkaczewska w swojej pracy podkreśliła, że popiół lotny opóźnił wczesną hydratację cementu, ale przyspieszył późna hydratacje (12). Stwierdzono nawet, że popiół lotny opóźna wczesną wszystkich faz klinkierowych ze względu na adsorpcję jonów Ca2+ na powierzchni cząstek popiołu lotnego. Adsorpcja powoduje niższy stosunek wapnia do krzemu w fazie C-S-H wytworzonej na wczesnym etapie hydratacji, co jednocześnie wpływa na wiekszą stabilność tej fazy. Okres indukcji na krzywej kalorymetrycznej cementu z popiołem ulega wydłużeniu (5). Adsorpcja powoduje zmniejszenie stężenia jonów wapnia w cieczy porowej, co powoduje opóźnione tworzenie fazy C-S-H i krystalizację CH (13). Uważano również, że niespalona część organiczna w popiele lotnym opóźnia hydratację C₃S, a jej Coal fly ash is the residue from coal burning collected in the process of purification of flue gases. It is mainly composed of silica-aluminium modified by calcium, iron, magnesium and other elements and can react with Ca(OH)₂ [CH] in alkaline environment to generate gels. As main building cementing material, the slurry of Portland cement is alkaline and rich in CH. Hence, as auxiliary cementing material, fly ash has been more and more widely used to prepare cement-based building materials in equal or incremental amount instead of cement, which has significant economic benefits, environmental protection and material performance improvement (1). Accordingly, hydration theories of fly ash-cement composite system have attracted increasing research interest to predict and optimize performance of the composite material (2,3). As an important part of the hydration theory, the influences and mechanisms of fly ash on cement hydration had been intensively studied in the past (4,5).

The hydration product of cement is almost the same for cement slurry with and without fly ash. But there are significant differences in quantity and chemical composition. As a result of "secondary hydration", fly ash would reduce the quantity and refine crystal size of CH in late hydration ages. Then, the directed crystallization and condensation of CH is weakened (6,7). The calcium/silicon ratio of C-S-H decreases with the addition of fly ash and the aluminium/silicon ratio increases in cement slurry due to the composition characteristics of fly ash, which are aluminium-rich and calcium-poor. At the same time, the solid solution ratio of Mg2+, Na+, K+, and other alkali ions in C-S-H increases (8). Early studies believed that fly ash accelerated the hydration of cement, and widely accepted acceleration theories of "nucleation" and "dilution" (6,9). However, more and more studies had found that fly ash had different effects on different clinker minerals, and conclusions among these studies were guite different or fully contrary. Some researchers reported that fly ash accelerated the hydration of C_3S (10,11). It was believed that at initial hydration stage, fly ash particles were conducive to C-S-H phase formation and CH crystallization acted as "activation centre" (9). However, other studies suggested that fly ash, especially tiny fly ash particles, delay C₃S hydration and reduce the amount of C--S-H phase produced in 1 d of slurry (7). Tkaczewska agreed that the fly ash delayed the early hydration of the cement, but accelerated the late hydration (12). It has even been suggested that fly ash delays the early hydration of all clinker minerals due to the adsorption of Ca2+ ions from the surface of fly ash particles. Adsorption resulted in lower calcium/silicon ratio in the C-S-H phase generated at the early stage, and higher stability of the C-S-H phase with lower calcium/silicon ratio, after which the induction period was prolonged (5). In addition, the adsorption reduced concentration of calcium ions in pore solution, which went against to the formation of C-S-H and the crystallization of CH (13). Unburned organic matter in fly ash was also considered to delay the hydration of C_3S . It was thought that fly ash would not delay the hydration heat usunięcie spowodowałoby, że efekt opóźnienia reakcji byłby mniejszy (14). W przypadku hydratacji C_2S , poglądy na temat wpływu popiołu lotnego również były rozbieżne. Sugerowano, że popiół lotny opóźniał hydratację C_2S , podczas gdy inni badacze uważali, że popiół lotny przyspieszał hydratację C_2S we wczesnych okresach, ale opóźniał hydratację w późnych okresach [po 90 dniach] (10,11). Hewlett zgodził się z poglądem, że popiół lotny opóźnił hydratację C_2S w późnych okresach, ale argumentował, że popiół lotny nie miał wpływu na hydratację C_2S przed upływem 28 dni (15). Ponadto stwierdził, że popiół lotny przyspieszył hydratację C_3A i C_4AF , podczas gdy Narang miał przeciwne zdanie (16).

Oczywiste jest, że istnieją rozbieżności co do wpływu popiołu lotnego na hydratację cementu i brakuje kompleksowych badań. W tym artykule zbadano postęp hydratacji cementu z dodatkiem popiołu lotnego i bez niego od 1 dnia do 360 dni hydratacji. Wpływ popiołu lotnego na hydratację cementu omówiono biorąc pod uwagę następujące czynniki: szybkość hydratacji różnych faz klinkierowych, cechy mikrostruktury zaczynów oraz rodzaj, morfologię, skład i ilość produktów hydratacji. Celem tej pracy jest kompleksowe zrozumienie specyficznych efektów działania popiołu lotnego na hydratację cementu i dostarczenie informacji niezbędnych dla optymalnego zastosowania popiołu lotnego w materiałach na bazie cementu.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Referencyjny zaczyn cementowy [PC] i zaczyn z cementem w 50% zastąpionym przez popiół lotny [FC] zostały wykonane z cementu portlandzkiego [OPC] oraz popiołu lotnego [FA] przy zachowaniu stosunku wody do spoiwa wynoszącym 0,5. Użyto cementu portlandzkiego typu I wg. ASTM C150 i popiołu lotnego klasy F wg ASTM C618. Popiół lotny został pozyskany po spaleniu węgla kamiennego w piecu konwencjonalnym w jednej z elektrowni w Chinach. Skład chemiczny i fazowy surowców przedstawiono odpowiednio w tablicy 1 i rys. 1.

Zaczyny mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego, a następnie wlewano do formy sześciennej o długości boku 2 cm, próbki dojrzewały w temperaturze 20 ± 1°C i wilgotności względnej ≥ 95% przez pierwsze 24 godziny. Następnie próbki wyjęto z formy i wprowadzono do wody o temperaturze 20 ± 1°C. W calu zatrzymania hydratacji próbki rozdrabniano, umieszczano w etanolu i w takiej postaci przetrzymywano przez tydzień. Następnie próbki suszono

w próżni w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Część wysuszonych próbek mielono dalej w moździerzu, i rozdrabniano do wymiaru poniżej 80 µm w celu wykonania strat prażenia, analizy XRD i analizy termicznej.

2.2. Metody

Stopień hydratacji cementu [α_c] i charakterystykę mikrostruktury wykonano za pomocą release from C_3S after organic material was removed (14). In terms of C_2S hydration, views about the effect of fly ash were also different. It was suggested that fly ash delayed the hydration of C_2S while other researchers believed that fly ash accelerated the hydration of C_2S in early ages, but delayed the hydration in late ages [after 90 d] (10,11). Hewlett agreed with the view that fly ash delayed the hydration of C_2S in late ages, but he argued that fly ash had not affected the hydration of C_2S before 28 d (15). Furthermore, he argued that fly ash accelerated the hydration of C_3A and C_4AF , while Narang held the opposite opinion (16).

Clearly, there is disagreement about the effects of fly ash on cement hydration and comprehensive studies are lacking. In this paper, hydration progress of cement with and without addition of fly ash were investigated from 1 d to 360 d. The effects of fly ash on cement hydration were discussed from the following aspects: hydration rates of different clinker minerals, microstructure characteristics of slurry, the type, morphology, composition and quantity of hydration products. The aim of this work is to comprehensively understand the specific effects of fly ash on cement hydration and to provide theoretical support for the optimal application of fly ash in cement-based materials.

2. Experimental

2.1. Materials

Pure cement [PC] slurry and fly ash blended cement [FC] slurry with 50 % ordinary Portland cement [OPC] replaced by fly ash [FA] were prepared at water to powder ratio of 0.5. ASTM C150 Type I Portland cement and ASTM C618 Class F fly ash were used. The dry discharged fly ash used in the experiment was collected after burning the coal in a pulverised coal furnace, typical of China's large output. The chemical and mineral composition of raw materials are shown in Table 1 and Fig. 1 respectively.

Slurry was mixed by a mechanical mixer, and then it was poured into a cubic mould with a side length of 2 cm, cured at 20 ± 1 °C and RH \ge 95 % for the first 24 hours, demoulded, and then cured in water at 20 ± 1 °C. At the age of testing, the hardened slurries were broken into small pieces and placed in ethanol for a week to stop the hydration. Then they were dried in vacuum desiccation at 40 °C for 24 hours. Part of the dried samples was further ground in a mortar to pass through 80 µm sieve for loss on ignition test, XRD analysis and thermal analysis.

SKŁAD CHEMICZNY SUROWCÓW [% MASOWY]. THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE RAW MATERIALS [% BY MASS].

Tablica 1 / Table 1

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO3	K₂O	TiO ₂	MnO	SrO
OPC	64.50	21.00	4.94	3.27	1.11	2.70	0.76	0.19	0.05	0.11
FA	4.79	48.90	33.80	5.08	0.67	0.51	0.88	1.24	0.06	0.19



Rys. 1. Dyfraktogramy surowców. Fig. 1. The XRD patterns of raw materials.

skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową FEI QUAN-TA200FEG w trybie elektronów wstecznie rozproszonych [BSE]. Proces przygotowania próbek zgładów opisano w (17).

Skład fazowy analizowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD]. Zastosowano proszkową polikrystaliczną dyfrakcję rentgenowską (aparat Rigaku D/max2550) z monochromatorem w postaci kryształu grafitu. Zakres skanowania wynosił 5-70°, a prędkość skanowania 5°/min.

Zawartość CH w zaczynie określono za pomocą analizy termograwimetrycznej. Krzywe TG uzyskano za pomocą analizatora termicznego NETZSCH STA 449C. Parametry pomiaru były następujące: atmosfera azotu, temperatura wody chłodzącej aparat to 25°C, jako próbkę odniesienia użyto Al₂O₃. Szybkość grzania: początkowa temperatura wynosiła 25 ± 2°C, następnie do 50°C

temperatura wzrosła z szybkością 10°C/min, a następnie do 1000°C z szybkością 20°C/min. Rys. 2 przedstawia analizę termograwimetryczną [TG] próbki odniesienia [wodorotlenek wapnia CH]. Niebieska linia [krzywa DTG] jest krzywą różniczkową czerwonej linii [krzywa TG]. Zgodnie z krzywą DTG można określić temperaturę początkową i końcową rozkładu CH, a utratę masy w tym zakresie temperatur można obliczyć za pomocą oprogramowania. Zawartość CH w zawiesinie można wyznaczyć, porównując krzywą TG próbki badanej z krzywą próbki odniesienia, jak pokazano w równaniu [1]. Gdzie L_S, L_R to utrata masy spowodowana rozkładem CH w analizie TG próbki badanej i próbki odniesienia. Jak pokazano na rys. 2, LR wyniosła ona 22,5%.

CH content =
$$L_{\rm S}/L_{\rm R}$$

[1]

2.2. Methods

Hydration degree of cement $[\alpha_c]$ and microstructure characteristics were analysed by backscattered electron [BSE] imaging and image analysis based on inlaid abrasive samples. In this study, a field emission environmental scanning electron microscopy FEI QUANTA-200FEG was used to take BSE images. The process of abrasive sample preparation and the quantitative analysis of cement hydration can be referred to our previous paper (17).

Mineral composition was analysed by X-ray diffraction [XRD]. A polycrystalline X-ray powder diffraction Rigaku D/max2550 was applied in our study with the filter of graphite crystal monochromator. Scanning range was 5-70 ° under continuous scanning mode with scanning speed of 5 °/min.

CH mass content in hardened slurry was determined by thermogravimetric analysis. The TG curves was acquired with the use of NETZSCH STA 449C thermal analyser. The parameters of the thermal test were as follows: N₂ was used as protection gas and purge gas, the circulating water temperature of the instrument was controlled at 25 °C; Al₂O₃ was used as the reference sample. The heating system was as follows: the initial temperature was 25 ± 2 °C, and the temperature raised to 50 °C at 10 °C/min first, and then raised to 1000 °C at 20 °C/min after 15 minutes of isothermal equilibrium. Fig. 2 shows the thermogravimetric [TG] analysis of the reference sample [pure CH]. The blue line [DTG curve] is the differential curve of the red line [TG curve]. According to the DTG curve, the starting and ending temperature of CH decomposition can be determined, and the mass loss within this temperature range





Zawartość wody związanej chemicznie [Wc] określono metodą strat prażenia (18,19). Zmieloną próbkę z sekcji 2.1 pobrano i zważono w ilości ok. 1 g [dokładność ważenia 0,0001 g] za pomocą precyzyjnej wagi analitycznej, a masę zapisano jako m₀. Następnie próbkę umieszczono w piecu muflowym i wyprażono w temperaturze 950°C. Próbkę przetrzymano w tej temperaturze przez 30 min, a następnie schłodzono i zważono. Następnie czas wypalania wynosił 15 min. Prażenie kończono, gdy różnica pomiędzy dwoma czasami wypału była mniejsza niż 0,005 g. Ostatnia zważoną masę zapisano jako m1. Zawartość WC można obliczyć zgodnie z równaniami [2] i [3]. Gdzie LOI to strata przy prażeniu surowca próbki zaczynu, którą można określić na podstawie straty przy prażeniu cementu [LOI_{cem}] i popiołu lotnego [LOI_{FA}] oraz stosunku masowego cementu [m_{cem}] i popiołu lotnego [m_{FA}]. W tej pracy LOI_{cem} i LOI_{FA} wynoszą odpowiednio 0,96% i 1,14%. m_{cem} wynosi 1 w zawiesinie PC i 0,5 w zawiesinie FC, m_{FA} wynosi 0 w zawiesinie PC i 0,5 w zawiesinie FC,

$$W_c = (m_0 - m_1)/m_1 - LOI$$
 [2]

$$LOI = LOI_{cem} \cdot m_{cem} + LOI_{FA} \cdot m_{FA}$$
 [3]

3. Wyniki

3.1. Oznaczanie stopnia hydratacji cementu metodą ilościowej analizy obrazu

Stopień hydratacji cementu w zaczynie PC i FC dojrzewających 360 dni wyznaczono za pomocą ilościowej analizy obrazu. Ze względu na wysoką gęstość i dużą średnią liczbę atomową pierwiastków tworzących, niezhydratyzowane ziarna cementu [UHC] są na obrazach mikroskopowych jaśniejsze. Cząstki UHC można odróżnić od innych faz tworzących, określając ich poziom szarości. Takie przetwarzanie cyfrowe nazywa się binaryzacją obrazu, jak pokazano na rys. 3.

Za pomocą oprogramowania do analizy obrazu [Image-Pro Plus] obliczono powierzchnię białych pikseli [określanych jako powierzchnia UHC]. W tej pracy wyznaczono udział objętościowy UHC jako średnią powierzchnię UHC wyznaczoną z 20 obrazów [V_{cem,I}]. Stopień hydratacji cementu można obliczyć, porównując zawartość UHC w zaczynie po określonym terminie hydratacji z zawartością UHC w zaczynie wyjściowym, na podstawie równań [4] i [5]. Gdzie V_{cem,1}, V_{cem,0} to objętościowe zawartości cementu zaczynie po określonym czasie hydratacji t i początkowym czasie hydratacji 0; m_{cem}, m_{FA}, m_{H2O} to masowe zawartości cementu, popiołu lotnego i wody w mieszanym zaczynie; ρ_{cem} , ρ_{FA} , ρ_{H_2O} to gęstości cementu, popiołu lotnego i wody.

$$\alpha_{\rm c}$$
 (%) = 100 · (1-V_{cem,t}/V_{cem,0}) [4]

$$V_{\text{cem},0}(\%) = \frac{\frac{M_{\text{cem}}}{\rho_{\text{cem}}}}{\frac{m_{\text{FA}}}{\rho_{\text{FA}}} + \frac{m_{\text{cem}}}{\rho_{\text{cem}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot 100\%$$
[5]

can be calculated by the software. The mass content of CH in slurry could be determined by comparing the TG curve of slurry sample with that of the reference sample, as shown in Eq. [1]. L_s, L_R are the mass loss due to CH decomposition in TG analysis of slurry sample and reference sample, respectively. As shown in Fig. 2, L_R is 22.5 % in this paper.

CH content =
$$L_s/L_R$$
 [1]

Chemically bound water [Wc] content was determined by loss on ignition [LOI] test (18,19). The ground sample in Section 2.1 was taken and weighed at about 1 g [weighing accuracy 0.0001g] with a high-precision analytical balance, and the mass was recorded as m_0 . The sample was then put into a muffle furnace and heated at 950 °C. The first stage was constant temperature for 30 min, and then cooling and weighing. Next the firing time was 15 min. Firing was completed when the difference between the two firing times was less than 0.005 g. The last mass was recorded as m₁. W_c content could be calculated according to Eqs. [2] and [3]. Where, LOI is the loss on ignition of raw material of the slurry sample, which can be determined by the loss on ignitions of cement [LO- I_{cem}] and fly ash [LOI_{FA}] and the mass ratio of cement [m_{cem]} and fly ash [m_{FA}]. In this work, LOI_{cem} and LOI_{FA} are 0.96 % and 1.14 %, respectively. m_{cem} is 1 in PC slury and 0.5 in FC slurry, m_{FA} is 0 in PC slury and 0.5 in FC slurry,

$$W_c = (m_0 - m_1)/m_1 - LOI$$
 [2]

$$LOI = LOI_{cem} \cdot m_{cem} + LOI_{FA} \cdot m_{FA}$$
[3]

3. Results

3.1. Determination of cement hydration degree by quantitative image analysis

Cement hydration degree in PC and FC slurry from 1 d to 360 d was determined by quantitative image analysis of BSE images. Due to high density and big average atomic number, unhydrated cement clinker [UHC] particles appear higher gray level in BSE images [are brighter]. Particles of UHC can be distinguished from other substances by determining their gray level ring. Such image processing is called image binarization as shown in Fig. 3.

Based on binarized images, the area content of white pixels [referred to UHC] was calculated by an image analysis software [Image-Pro Plus]. In this work, the mean area content of 20 BSE images with different visual fields was taken as the volume content of UHC [$V_{cem,l}$]. The hydration degree of cement can be calculated by comparing the volume content of UHC in the slurry with that in the initial mix, as shown in Eq.[4] and Eq. [5]. Where, $V_{cem,t}$, $V_{cem,0}$ are the volume contents of cement in the slurry at the hydration time t of hydration and the initial hydration time, respectively; m_{cem} , m_{FA} , m_{H_2O} are the mass contents of cement, fly ash and water in the mixed slurry, respectively; ρ_{cem} , ρ_{FA} , ρ_{H_2O} are the density of cement, fly ash and water, respectively.





Wyniki oznaczenia stopnia hydratacji cementu za pomocą analizy obrazu przedstawiono na rys. 4. W zaczynie PC przed upływem 28 dni cement hydratyzował szybko, a następnie reakcja zwolniła, podobnie jak w zaczynie FC. Po 1 dniu dojrzewania w próbce FC ok. 37,7% cementu uległo hydratacji, prawie tyle samo co w próbce PC [37,2%.] Różnica w stopniu hydratacji między badanymi zaczynami znacznie wzrosła po 1 dniu. Stopień hydratacji cementu w FC był o około 2%÷4% wyższy niż w PC od 3 dnia do 360 dnia, co dowodzi, że dodatek popiołu lotnego przyspieszał hydratację OPC.

3.2. Oznaczanie zawartości masowej CH metodą analizy TG

Zgodnie z reakcjami chemicznymi faz tworzących cement portlandzki, przedstawionymi w równaniach [6]~[10] (20, 21) oraz wykorzystując metody Bouge'a do obliczania składu fazowego klinkieru cementowego, ilość CH i wodę związaną chemicznie W_c można obliczyć na podstawie składu chemicznego, jak pokazano w równaniach [11] i [12]. Gdzie M_{CH}, M_H to ilości CH i W_c na jednostkę masy cementu; f_i to ułamek masowy składnika i {i = C(CaO), S(SiO₂), A(Al₂O₃), F(Fe₂O₃), S'(SO₃)}.

Należy zauważyć, że ilość CH obliczona w równaniach [11] jest oparta na niehydratyzowanym cemencie bez W_c , podczas gdy ilość CH zmierzona testem TG jest oparta na uwodnionej zawiesinie zawierającej W_c . Obliczona ilość CH wytworzona na jednostkę masy w pełni uwodnionego cementu [W_{CH} , wt.%] jest korygowana o ilość W_c [M_H], jak pokazano w równaniach [13].

$$C_3S + 3H = C_{1.5}SH_{1.5} + 1.5CH$$
 [6]

$$C_2S + 2H = C_{1.5}SH_{1.5} + 0.5CH$$
 [7]

$$C_{3}A + CS'H_{2} + 10H = C_{4}AS'H_{12}$$
 [8]

$$C_4AF + 13H = C_4(A,F)H_{13}$$
 [9]

$$C_3A + CH + 12H = C_4AH_{13}$$
 [10]



Fig. 4. Stopień uwodnienia cementu w zaczynach PC i FC określony za pomocą analizy obrazu.

Fig. 4. Cement hydration degree of PC and FC slurry determined by image analysis.

$$\alpha_{\rm c}$$
 (%) = 100 · (1-V_{cem,t}/V_{cem,0}) [4]

$$V_{\text{cem},0}(\%) = \frac{\frac{\Pi_{\text{cem}}}{\rho_{\text{cem}}}}{\frac{m_{\text{FA}}}{\rho_{\text{FA}}} + \frac{m_{\text{cem}}}{\rho_{\text{cem}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot 100\%$$
[5]

The results of cement hydration degree determined by image analysis were shown in Fig. 4. Cement hydrated rapidly before 28 d and then slowed down in PC slurry, so did that in FC slurry. At age of 1 d, 37.7 % of the cement was hydrated in FC, almost the same as 37.2 % in PC. The difference between them increased significantly after 1 d. Cement hydration degree of FC slurry was about 2 %÷4 % higher than that of PC slurry from 3 d to 360 d, which proved that the addition of fly ash promoted hydration of OPC.

$$M_{CH} = 1.321 \; f_C - 0.7 \; f_S - 1.851 \; f_S + 2.182 \; f_A + 1.392 \; f_F \quad [11]$$

$$M_{\rm H} = 0.321 \, f_{\rm C} - 0.7 \, f_{\rm S'} + 1.236 \, f_{\rm A} - 0.113 \, f_{\rm F}$$
 [12]

$$W_{CH} = M_{CH} / (1 + M_{H})$$
 [13]

Zawartość CH w zaczynie mierzono z użyciem TG. Wartości eksperymentalne porównano z wartościami obliczonymi określonymi przez stopień hydratacji cementu i ułamek wagowy CH całkowicie uwodnionego cementu [W_{CH}, wt.%]. Wyniki przedstawiono na rys. 5.

W przypadku PC, wartości eksperymentalne zawartości CH były zgodne z wartościami obliczeniowymi, co potwierdziło istotność wykorzystania analizy obrazu w celu określania stopnia hydratacji cementu. Zawartość CH w zaczynie PC wzrastała wraz z czasem hydratacji i była proporcjonalna do stopnia hydratacji cementu. Po 1 dniu hydratacji eksperymentalne uzyskane zawartości CH w zaczynie FC i PC wynosiły odpowiednio 5,9 % i 9,8 %, co oznacza, że ilość CH w FC była znacznie [o 50%] większa w porównaniu do PC. Ilość powstającego CH przeliczona na zawartość cementu w zaczynie FC wzrosła o 20,4% w porównaniu z PC. Oczywiste jest, że popiół lotny przyspieszył powstawanie CH we wczesnym etapie hydratacji. W przypadku zaczynu FC zawartość CH wyznaczona eksperymentalnie po 7 dniach była nieznacznie niższa od wartości obliczonej, co wskazuje, że popiół lotny zaczął reagować z CH przed upływem 7 dni. Po 28 dniach eksperymentalnie wyznaczona zawartość CH zmniejszyła się, a różnica między wartością badaną a wartością obliczoną wzrosła, ponieważ reakcja popiołu lotnego przyspieszyła, a szybkość reakcji CH z popiołem wzrosła na tym etapie hydratacji.

3.3. Oznaczanie zawartości W_c metodą strat prażenia

Zawartość W_c w zaczynach określono za pomocą badań strat prażenia, a wyniki przedstawiono w tablicy 2. Zawartość W_c w zaczynie PC pochodzi w całości z hydratacji cementu, natomiast zawartość W_c w zaczynie FC pochodzi zarówno z hydratacji cementu, jak i reakcji pucolanowej popiołu lotnego. Zawartość W_c w zaczynie PC była znacznie wyższa niż w zaczynie FC w tym



Rys. 5. Zawartość CH w zawiesinie PC i FC, oznaczona z krzywych TG i obliczona na podstawie stopnia hydratacji cementu.

Fig. 5. CH content of PC and FC slurry, determined by TG test and calculated by cement hydration degree.

3.2. Determination of CH mass content by TG analysis

According to the chemical reaction equation of Portland cement as shown in Eqs. [6]~[10] (20, 21) and the Bouge method for calculating mineral composition of cement clinker, the amount of CH and W_c generated by the hydration of cement per unit mass can be calculated by the chemical composition of the cement, as shown in Eq.[11] and Eq.[12]. Where, M_{CH} , M_{H} are the amounts of CH and W_c per unit mass cement; f_i is the mass fraction of the constituent i {i =C(CaO), S(SiO₂), A(Al₂O₃), F(Fe₂O₃), S'(SO₃)}.

It should be noted that the CH amount calculated by Eq. [11] is based on unhydrated cement without W_c , while the CH amount measured by TG test is based on hydrated slurry containing W_c . In order to make the calculated value of CH amount comparable with the tested value, it is necessary to adjust the bases of the two amounts to be consistent. The calculated CH amount generated per unit mass of fully hydrated cement [W_{CH} , % by mass] is adjusted by the amount of W_c [M_H], as shown in Eq. [13].

$$C_3S + 3H = C_{1.5}SH_{1.5} + 1.5CH$$
 [6]

$$C_2S + 2H = C_{1.5}SH_{1.5} + 0.5CH$$
 [7]

$$C_3A + CS'H_2 + 10H = C_4AS'H_{12}$$
 [8]

$$C_4AF + 13H = C_4(A,F)H_{13}$$
 [9]

$$C_{3}A + CH + 12H = C_{4}AH_{13}$$
 [10]
 $M_{CH} = 1.321 f_{C} - 0.7 f_{S} - 1.851 f_{S} + 2.182 f_{A} + 1.392 f_{F}$ [11]

$$M_{\rm H} = 0.321 f_{\rm C} - 0.7 f_{\rm S} + 1.236 f_{\rm A} - 0.113 f_{\rm F}$$
 [12]

$$W_{CH} = M_{CH} / (1 + M_{H})$$
 [13]

In this work, the CH mass content of slurry was measured by TG test, the test values were compared with the calculated values determined by cement hydration degree and CH weight fraction of completely hydrated cement [W_{CH} , %]. The results were shown in Fig. 5.

In the case of PC slurry, the test values of CH content were consistent with the calculated values, which verified the reliable accuracy of the image analysis in determining cement hydration degree. The CH content of PC slurry increased with the age of hydration and was proportional to the cement hydration degree. At 1 d, the test values for the CH content of FC and PC slurry were 5.9 % and 9.8 % respectively, meaning that the CH content of FC slurry was significantly higher than the test value for PC slurry by 50 %. The amount of CH formation per unit of cement in FC slurry increased by 20.4 % compared with that in PC slurry. Evidently, fly ash accelerated CH formation at early times.

For FC slurry, the test value of CH content was slightly lower than the calculated value after 7 d, indicating that fly ash has begun to react and absorb CH before 7 d. Since 28 d, the test value of CH content decreased and the difference between test value and calculated value increased because the reaction of fly ash accelerated and then the absorption rate of CH increased in this hydration stage. samym czasie, co wynikało z faktu, że reaktywność popiołu lotnego jest znacząco niższa niż reaktywność cementu. Zawartość W_c w zaczynie FC była wyższa niż połowa tej zawartości w PC. Istnieją dwa powody takich obserwacji: po pierwsze, popiół lotny wspomaga hydratację cementu przyspieszając rozpuszczanie; po drugie, popiół lotny bierze udział w reakcji, co szczególnie potwierdzają dane dotyczące zawartości W_c po 360 dniach. Po tym czasie zawartość W_c w zaczynie FC [13,75%] jest znacznie wyższa niż połowa zawartości W_c w zaczynie PC [10,7%]. Nadmiar W_c pochodzi głównie z reakcji pucolanowej popiołu lotnego. W zaczynie PC zawartość W_c można obliczyć zgodnie ze stopniem hydratacji cementu [acem], a wzór obliczeniowy pokazano w równaniach [14]. Gdzie 0,2131 to zawartość W_c na jednostkę masy cementu przy założeniu całkowitej hydratacji, a całkowicie zhydratyzowany zaczyn został uzyskany przez zmielenie zaczynu PC o wieku hydratacji 360 dni i wymieszaniu z wodą w celu przyspieszenia hydratacji niezhydratyzowanych jeszcze ziaren UHC; m_{cem} to stosunek masy cementu do całkowitej masy spoiwa, m_{cem} = 1 w zaczynie PC. Ponieważ popiół lotny prawie nie brał udziału w reakcji przed 3 dniem, W_c w zaczynie FC pochodziło w całości z hydratacji cementu, a zawartość W_c w zaczynie FC można było również obliczyć za pomocą równań [14], m_{cem} = 0,5 w zaczynie FC.

$$W_{\rm c}$$
 content = 0.2131 $\alpha_{\rm cem} \times m_{\rm cem}$ [14]

Rys. 6 porównuje wartości eksperymentalne i obliczeniowe dla wody związanej chemicznie W_c. Istnieje dobra zgodność między wartością doświadczalną a wartością obliczoną dla PC, ale w przypadku FC obliczona wartość jest znacznie niższa od wartości eksperymentalnej. W przypadku zaczynu FC, rozbieżność tych wartości jest znacznie większa po 1 dniu [0,13] w porównaniu do 3 dnia [0,05]. Głównym powodem różnicy w omawianych wartościach prawdopodobnie jest fakt, że ilość W_c wynikająca z hydratacji samego cementu w FC jest wyższa niż ta wynikająca z hydratacji cementu o tej samej masie w PC. Na wczesnym etapie hydratacji popiół lotny sprawia, że jony wapnia w cieczy porowej są bardziej skłonne do tworzenia CH niż C-S-H, co można potwierdzić wynikami badań zawartości CH w rozdziale 3.2. Zawartość wody krystalicznej w CH wynosi 0,243 i jest znacznie wyższa niż 0,158 dla fazy C-S-H [1,5CaO·SiO₂·1,5H₂O], a większa zawartość CH powoduje wyższą zawartość W_c.

3.4. Analiza składu fazowego metodą XRD

Skład fazowy zaczynów PC i FC został zbadany metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a wyniki przedstawiono na rys. 7. Produkty hydratacji w zaczynie referencyjnym jak również w zaczynie z popiołem lotnym były zasadniczo takie same, składając się głównie z portlandytu [CH], ettringitu [AFt] i [AFm]. Jednak ilość faz klinkierowych i produktów hydratacji różniła się między dwoma typami zaczynów.

Jak pokazano na rys. 7, intensywność refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od C₃S spadła porównując próbki jedno i trzydniowe. Zmniejszenie intensywności refleksu w czasie 3 dni było widoczne zarówno w PC, jak i FC. Najbardziej intensywny refleks fazy C₃S znajduje się przy 32,12°20 i ma koincydencję z refleksem

3.3. Determination of W_c content by loss on ignition test

The W_c content in slurry was determined by loss on ignition test and the results are shown in Table 2. The $W_{\rm c}$ in PC slurry is all contributed by the hydration of cement, but the $W_{\rm c}$ in FC slurry comes from both the hydration of cement and the pozzolanic reaction of fly ash. W_c content in PC slurry was significantly higher than that in FC slurry at the same age, which was due to the fact that the reactivity of fly ash was much lower than that of cement. The W_c content in FC slurry was higher than half of that in PC slurry. There are two reasons for such results: first, fly ash promotes the hydration of cement; second, fly ash is involved in the reaction, which can be well demonstrated from the data of W_c content at 360 d. At this age, W_c content in FC slurry [13.8 %] is significantly higher than half of that in PC slurry [10.7 %]. The excess W_c is mainly contributed by the reaction of fly ash. In PC paste, the W_c content could be calculated according to the hydration degree of cement $[\alpha_{cem}]$, and the calculation formula is shown in Eqs. [14]. Where, 0.2131 is W_c content per unit mass of cement at complete hydration, and the completely hydrated slurry was obtained by grinding the PC slurry of 360 d hydration age with water to accelerate the hydration of UHC; m_{cem} is the ratio of the mass of cement to the total mass of the cementing material, m_{cem} =1 in PC slurry. Since fly ash hardly participated in the reaction before 3 d, W_c in FC slurry all came from the hydration of cement, and the W_c content in FC slurry could also be calculated by the Eqs. [14], $m_{\rm cem}$ = 0.5 in FC slurry.

$$W_{\rm c}$$
 content = 0.2131 $\alpha_{\rm cem} \times m_{\rm cem}$ [14]

Fig. 6 compares the test and calculated values for W_c content. There is a good agreement between the test value and the calculated value for the PC slurry, but the calculated value for the FC slurry is significantly lower than the test value. For FC slurry, the dispersion rates of the two value is much higher at 1 d [0.13] than that at 3 d [0.05]. The main reason for the difference of the values is speculated that the amount of W_c generated by cement hydration in FC slurry is higher than that generated by cement hydration of the same mass in PC slurry. In the early stage of hydration, fly ash makes the calcium ions in the slurry more inclined to form CH than C-S-H, which can be confirmed by the CH test results in Section 3.2. The crystal water content of CH is 0.243, which is significantly higher than 0.158 of C-S-H phase [1.5CaO·SiO₂·1.5H₂O], and more CH leads to higher W_c content.

3.4. Analysis of mineral composition by XRD

Crystal hydration products and cement clinker minerals in PC and FC slurry were analysed by XRD and the results are shown in Fig. 7. The crystal hydration products in slurry with and without fly ash were basically the same, consisting mainly of CH, ettringite [AFt] and monosulfate [AFm]. However, the amount of clinker minerals and hydration products was significantly different between the two slurry types.

As shown in Fig. 7, the intensity of C_3S diffraction peak decreased significantly from 1 d to 3 d in both PC and FC slurry. The strongest

C₂S [rys. 1]. Niezależny refleks C₃S znajduje się przy 51,75°20 z intensywnościa wynosząca 77% najsilniejszego refleks, co jest odpowiednie do analizy udziału C₃S w zaczynach. Maksimum przy 51,75°20 było niewielkie w próbce PC, podczas gdy w FC po 28 dniach było ledwo zauważalne. Nie ma niezależnych refleksów C2S. Jednak można wnioskować pośrednio na podstawie nakładających się refleksów z C₃S zlokalizowanych przy 41,21°20, gdzie intensywności refleksów pochodzących od faz C2S i C3S wynosiły odpowiednio 51% i 25% intensywności ich najsilniejszych refleksów. Różnice w intensywnościach refleksów przy 41,21°20 w obu zaczynach była podobna. Niezależny refleks dla fazy C₃A znajduje się przy 33,23°20, co wyraźnie było widoczne w niezhydratyzowanym OPC [rvs. 1]. Niestety, obecności refleksu przy 33.23°20 nie można stwierdzić w uwodnionej próbce, ponieważ nakłada się na niego efekt podniesionego tła - rozmyty refleks fazy C-S-H, który znajduje się przy 28~34°20. Stosunek molowy pierwiastków w C-S-H jest zmienny, tak samo jak jej struktura, która zwykle nie jest uporządkowana w dalekim zakresie, nie tworzy dokładnej siatki dyfrakcyjnej Bragga, jak w materiałach krystalicznych. Jednakże C-S-H ma nanostrukturę, więc wykazuje refleks o dużej szerokości połówkowej na dyfraktogramie (22). Niezależny refleks C₄AF znajduje się przy 12,20°20, a intensywność dyfrakcji stanowi 45% jego najsilniejszego refleksu przy 33,88°20 [jak pokazano na rys. 1]. W przypadku próbek PC refleks przy 12,20°20 zmniejszał się powoli wraz ze wzrostem czasu hydratacji i był niewielki, ale nadal widoczny po 360 dniach. Intensywność tego samego refleksu zmniejszyła się znacznie jeśli porównać intensywność refleksu po 28 dniach do intensywności refleksu po 3 dniach w zaczynie FC.

Portlandyt [CH], najważniejszy krystaliczny produkt hydratacji, ma liczne refleksy na dyfraktogramie. Niezależny refleks, który rozpatrywano znajduje się przy 47,12°20, a intensywność dyfrakcji stanowi 42% jego najsilniejszego refleksu przy 34,09°20. Zarówno w przypadku PC, jak i FC, intensywność refleksów pochodzących od CH wzrastała od 1 do 28 dnia hydratacji. Jednakże od 28 dnia do 360 dnia nie obserwowano wyraźnej zmiany intensywność w zaczynie PC, podczas gdy w zaczynie FC intensywność refleksów znacząco malała po 28 dniach z powodu reakcji pucolanowej popiołu lotnego.

Uwodnione siarczanogliniany wapnia, w tym głównie AFt i AFm, powstają w wyniku hydratacji faz glinianowych. Ich obecność wiąże się z niezależnymi refleksami zlokalizowanymi odpowiednio przy 9,02°20 i 9,93°20. W zaczynie PC refleks dyfrakcyjny AFt przy 9,02°20 był najintensywniejszy po 1 dniu, a następnie jego intensywność malała podczas gdy refleks od AFm przy 9,93°20



Rys. 6. Zawartość W_c w zaczynach PC i FC, określona za pomocą strat prażenia i obliczona na podstawie stopnia uwodnienia cementu.

Fig. 6. W_c content of PC and FC slurry, determined by Loss-on-ignition test and calculated by hydration degree of cement.

diffraction peak of C₃S is at 32.12°, but it was overlapped with the diffraction peak of C₂S [as shown in Fig. 1]. The independent peak of C₃S is at 51.75 ° with a diffraction intensity of 77 % of the strongest peak, which is suitable for the analysis of C₃S in slurry. The peak at 51.75 ° was extremely weak in PC slurry while it was barely observed in FC slurry at age of 28 d. There is no independent diffraction peaks of C2S for slurry samples. However, it could be analysed by the overlapping peaks with C₃S located at 41.21 ° where the diffraction intensities of C2S and C3S were 51 % and 25 % of their strongest peaks respectively. The change of diffraction peaks at 41.21 ° in the two kinds of slurry were similar. The independent diffraction peak of C₃A is located at 33.23 °, which could be identified in raw material of OPC [Fig. 1]. However, the diffraction peak of C₃A [33.23 °] can't be distinguished in hydrated sample since it is overlapped by the dispersion peak of C-S-H which are located at 28~34 °. The atomic arrangement of C-S-H phase in hydrated slurry is usually not long-range ordered, it does not form an accurate Bragg diffraction as in crystalline materials. However, C-S-H phase does have a nanostructure, so it shows a wide dispersion peak in the XRD pattern (22). The independent peak of C₄AF is located at 12.20 ° and the diffraction intensity is 45 % of its strongest peak at 33.88 ° [as shown in Fig. 1]. For samples of PC slurry, the peak at 12.20 ° decreased slowly with the age increasing, and it was tiny but still apparent at 360 d.

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ W_c W ZACZYNACH PC I FC [% MASOWY]. THE W_c CONTENT OF PC AND FC SLURRY [% BY MASS].

Zaazun / Slurn/	Zawartość $\rm W_{c}$ po różnych czasach hydratacji / $\rm W_{c}$ content at different ages									
	1 d	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d	360 d			
PC	7.91	11.51	15.05	17.58	19.13	20.55	21.31			
FC	4.43	6.15	8.13	9.74	10.70	11.62	13.75			
50% PC	3.96	5.75	7.52	8.79	9.56	10.27	10.65			

wzrósł po 1 dniu. Po 360 dniach hydratacji refleksy pochodzące od faz AFt i AFm miały małą intensywność i ciężko było rozróżnić ich położenie w zaczynie PC, z wyjątkiem refleksu AFm przy 19,94°20, który był nieco bardziej intensywny niż po 28 dniach. Refleks przy 19,94° może również pochodzić od C₃AH₆, który może tworzyć się w układzie z dużą zawartością glinu. Zmiany intensywności refleksów pochodzących od uwodnionych siarczanoglinianów wapnia różniły się w zaczynie PC i FC. W zaczynie FC refleks AFt przy kącie 9,02°20 zmalał między 1 a 3 dniem hydratacji i pozostał taki sam do 28 dnia. Jednocześnie nie zidentyfikowano refleksów od AFm. Można stwierdzić zatem, że popiół lotny opóźnił lub nawet uniemożliwił przejście z AFt do AFm.

3.5. Obserwacja mikrostruktury za pomocą obrazowania BSE

Mikrostrukturę stwardniałych zaczynów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w trybie elektronów wstecznie rozproszonych, wyniki przedstawiono na rys. 8.

Po 1 dniu hydratacji widoczna była duża liczba porów, które stanowiły czarne obszary na obrazach BSE obu zaczynów. Kryształy CH miały jasnoszary kolor i były skupione w porach. Można było However, the peak decreased significantly from 3 d to 28 d and it was indistinct at 28 d in FC slurry.

CH, the most important crystalline hydration product, has numerous diffraction peaks. The independent diffraction peak for easy observation is located at 47.12 °, and the diffraction intensity is 42 % of its strongest peak at 34.09 °. For both PC and FC slurry, diffraction peaks of CH strengthened from 1 d to 28 d. There was no obvious change of these peaks from 28 d to 360 d in PC slurry while the peaks significantly weakened after 28 d due to pozzolanic reaction of fly ash in FC slurry.

Calcium sulfoaluminate hydrates are generated by hydration of aluminate minerals mainly including AFt and AFm with independent and also the strongest diffraction peaks located at 9.02 ° and 9.93 ° respectively. In PC slurry, diffraction peak of AFt at 9.02 ° was strongest at 1 d and then weakened, meanwhile the peak of AFm at 9.93 ° strengthened after 1 d. At age of 360 d, diffraction peaks of AFt and AFm were weak and indistinguishable in PC slurry except for the peak of AFm at 19.94 ° slightly stronger than that in 28 d PC slurry. It could be explained that the peak at 19.94 ° is also the diffraction peak of C₃AH₆ which invariably forms in late ages. The change rule of sulphate aluminate hydrates in FC slurry was



Details of the XRD patterns with 20 between 40-57°

Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów PC i FC od 1 d do 360 d. A=Alit [C₃S], B=Belit [C₂S], Br=Brownmilleryt [C₄AF], E=Ettringit [AFt], Ms = Monosiarczan [AFm], P = Portlandyt [CH].

Fig. 7. The XRD patterns of PC and FC slurry from 1 d to 360 d. A=Alite [C₃S], B=Belite [C₂S], Br=Brownmillerite [C₄AF], E=Ettringite [AFt], Ms=Monosulfate-Calcium Aluminium Sulfate Hydrate [AFm], P=Portlandite [CH]. zaobserwować bezpostaciowe zwarte hydraty stanowiące głównie fazę C-S-H, w niektórych przypadkach widoczne były rdzenie niezhydratyzowanych ziaren UHC. Puste przestrzenie wokół których tworzyły się pierścienie hydratów przypominające otoczkę zwane są ziarnami Hadleya (23). Im mniejsze ziarno klinkieru, tym większy stopień hydratacji i większy rozmiar przestrzeni między ziarnami.

Wraz z postępem hydratacji mikrostruktura zaczynu PC stawała się coraz bardziej odmienna od mikrostruktury zaczynu FC. Udział dużych porów w PC zmniejszał się, różnice te szczególnie widoczne są po 3 dniach hydratacji, podczas gdy w zaczynie FC były nadal widoczne do 28 dni. Przestrzenie między hydratami i UHC w zaczynie PC były stopniowo wypełniane produktami hydratacji po pierwszych 24 godzinach. Obserwacje są zgodne z wynikami Kjessena, które pokazały, że przestrzenie między ziarnami Hadleya w zaczynie PC osiągały maksymalny rozmiar po 1 dniu (24). Następnie tworzą się warstwy wewnętrznego produktu hydratacji [IP], które można było zaobserwować już po 3 dniach hydratacji zaczynu PC. Warstwa wewnetrznych produktów osiagała grubość ok. 5 µm po 7 dniach. Natomiast w zaczynie FC nie stwierdzono utworzenia IP do 360 dnia hydratacji. Jak pokazano w lewym górnym rogu rys. 8d, nie utworzył się żaden IP poza UHC, chociaż ponad połowa ziaren C₃S rozpuściła się uległa hydratacji w zaczynie FC po 3 dniach. Zamiast wypełniania się przestrzeni gęstym IP, warstwa produktów wydawała się mniej zwarta i osiągała ponad 18 µm. W strefie przejściowej ciągła mikrostruktura fazy C-S-H wytwarzała się w poprzek zewnętrznego produktu [OP]. Monosulfat tworzący specyficzną mikrostrukturę można było zaobserwować w zaczynie PC po 28 dniach [jak pokazano na rys. 8g], ale nie można było zidentyfikować ich w zaczynie FC [rys. 8h], co potwierdziło wyniki analizy XRD w sekcji 3.4, że popiół lotny opóźniał, a nawet uniemożliwiał transformację z AFt do AFm.

Po 360 dniach zaczyn PC składał się głównie z różnych produktów hydratacji o różnych poziomach szarości obserwowanych na obrazie BSE. Cząstki UHC o najwyższym poziomie szarości [najjaśniejsze] można było obserwować w całym badanym czasie. Stwierdzono dwa rodzaje UHC: jeden to mikrokryształy brownmillerytu o strukturze szkieletowej bez widocznej warstwy IP na zewnątrz, drugi to kryształy krzemianu wapnia o dużych rozmiarach z warstwami IP na zewnątrz. Ziarna klinkieru o dużych rozmiarach nie uległy jeszcze całkowitemu uwodnieniu i były widoczne z grubą warstwa IP na zewnątrz, jak pokazano w środku rys. 8i. Warto zauważyć, że IP w różnych miejscach miał różny poziom szarości. Poziom szarości IP daleko od nieuwodnionego rdzenia był niższy niż w pobliżu rdzenia. Niektórzy badacze przypisywali tę różnicę teorii hydratacji, argumentując, że wewnętrzne kryształy ziarna trudniej ulegały hydratacji przez barierę dyfuzyjną w porównaniu do kryształów w częściach zewnętrznych ziaren. Przestrzeń dla tworzenia produktów hydratacji zmniejszyła się na późniejszych etapach hydratacii, a zwartość IP powstałego w późnym wieku była większa niż ta powstającego we wczesnym wieku (25). Zgodnie z powyższą teorią, zmiana poziomu szarości IP powinna być stopniowa. Jednak zmiana ta była diametralna z wyraźną linią podziału między IP o wysokim poziomie szarości [HIP] i IP o niskim poziomie significantly different from that in PC slurry. In FC slurry, diffraction peak of AFt at 9.02 ° slightly weakened from 1 d to 3 d, and it stayed the same until 28 d. Meanwhile, the diffraction peaks of AFm at all test ages couldn't be identified. It could be concluded that fly ash delayed or even prevented the transition from AFt to AFm.

3.5. Observation of microstructure by BSE imaging

The microstructure of hardened slurry was observed by scanning electron imaging at backscattered mode and is shown in Fig. 8.

At the age of 1 d, a large number of pores appeared black in the BSE images of both slurry types, and they were large in size and connected in structure. CH was light grey in colour and clustered in the pores. Annular hydrates consisting mainly of C-S-H phase could be observed, some of which were hollow and some of which had UHC cores inside. There were interspaces between the annular hydrates and the inner cores. Such hydration features were called Hadley grains (23). The smaller the clinker particle, the higher the hydration rate and the larger the interspace size.

With the progress of hydration, the microstructure of PC slurry became more and more different from that of FC slurry. Pores of large size could hardly be observed in 3 d PC slurry, but were still observable in FC slurry up to 28 d. The interspaces between hydrates and UHC in PC slurry were gradually filled by hydration products after the first 24 hours. This was consistent with Kjessen's results that the interspaces of Hadley particles in PC slurry reached their maximum size at 1 d (24). Then, layers of inner hydration product [IP] formed which could be observed in 3d of PC slurry and reached up 5 µm thick at 7 d. In contrast, there was no IP formed in FC slurry till 360 d. As shown in the upper left corner of Fig. 8d, there was no IP formed outside of the UHC although more than half of the C₃S particle had dissolved and hydrated in 3 d FC slurry. Instead of filling up by dense IP, dissolution interspace was left and the width could reach up more than 18 µm. In the interspace, C-S-H of film structure formatted across outer hydration products [OP] and the unhydrated core, as seen in Fig. 8f.

AFm formed in special laminated structure could be observed everywhere in PC slurry at 28 d [as shown within yellow ovals in Fig. 8g], but it couldn't be found in FC slurry [Fig. 8h], which verified the XRD analysis results in Section 3.4 that fly ash delayed and even prevented the transformation from AFt to AFm.

At the age of 360 d, PC slurry was mainly composed of various hydration products with different gray levels in the BSE image. UHC particles with the highest gray level could still be observed. There were two kinds of UHC: one was brownmillerite particles of skeletal structure with no IP layer outside, the other was calcium silicate particles of large size with IP layers outside. Clinker particle of large size did not yet hydrated completely with thick IP layer outside, as shown in the centre of Fig. 8i. It was worth noting that the IP at different locations appeared with different gray levels. Gray level of IP far from unhydrated core was lower than that near the core. Some researchers attributed such difference to the hydration theory, arguing that the inner parts were harder to



Rys. 8. Obrazy BSE zaczynów PC i FC uwodnionych od 1 d do 360 d. FA = ziarno popiołu lotnego, H = ziarno Hadleya, P = CH, IP = produkt hydratacji wewnętrznej, HIP = IP z wysokim poziomem szarości, LIP = IP z niskim poziomem szarości, Ms = monosiarczan, UHC = nieuwodnione ziarno klinkieru. Fig. 8. BSE images of PC and FC slurry hydrated from 1 d to 360 d. FA = fly ash particle, H = Hadley particle, P = CH, IP = inner hydration product, HIP = IP with high gray level, LIP = IP with low gray level, Ms = monosulfate-calcium aluminium sulfate hydrate, UHC = unhydrated clinker particle.

szarości [LIP]. Można zasugerować, że zmiana zwartości IP nie wynikała ze zmiany przestrzeni dla wytrącania produktów, ale z różnych mechanizmów hydratacji różnych minerałów klinkieru. Duże ziarno klinkieru złożone z wielu minerałów pokazano na rys. 8 i składa się z C₂S wewnątrz i C₃S na zewnątrz wraz z fazami pośrednimi. C₂S rozpuszcza się wolniej niż C₃S, w wyniku czego mniejsza ilość jonów wapniowych i krzemianowych migrowało na zewnątrz do OP. W porównaniu do C₃S, C₂S był bliżej reakcji in--situ, a jego produkty hydratacji były gęstsze.

UHC w zaczynie FC po 360 dniach nadal nie miał charakterystycznej warstwy produktów IP, a rozpuszczalność w nieuwodnionym rdzeniu różniła się od rozpuszczalności od zewnątrz do środka wzdłuż pierwotnej powierzchni ziarna cementu w zawiesinie PC.

4. Dyskusja

Powyższe wyniki wykazały, że popiół lotny ma istotny wpływ na hydratację cementu, a wpływ ten można podsumować w trzech aspektach: szybkość hydratacji, charakterystyka mikrostruktury i produkty hydratacji.

Na wczesnym etapie produkty hydratacji poza ziarnami cementu w zaczynie FC strącały się w mniejszej ilości niż w zaczynie PC. Nie można było jednak spekulować, że popiół lotny opóźniał hydratację C_3S z powodu występowania produktów hydratacji na powierzchni ziaren popiołu lotnego. Uważano, że dodanie popiołu lotnego zmniejszy warstwę produktów hydratacji na powierzchni ziaren C_3S i ułatwi kontakt między nieuwodnionym klinkierem cementowym a wodą, co następnie przyspieszy hydratację C_3S (10). Jednak inne badania wykazały, że ilość fazy C-S-H na jednostkę cementu zmniejszyła się po dodaniu popiołu lotnego, a adsorpcja jonów wapnia na powierzchni ziaren popiołu lotnego spowodowała niski stosunek wapnia do krzemu w fazie C-S-H, co wydłuża okres indukcji, a tym samym wczesną hydratację C_3S (4).

Aby wyjaśnić ten fakt, określono ilościowo stopień hydratacji cementu, zawartość CH i W_c w hydratyzujących zaczynach. Stopień hydratacji cementu w zaczynie FC był prawie taki sam jak w zaczynie PC po 1 dniu. Określenie stopnia hydratacji za pomocą analizy obrazu opierało się ocenie udziału jasnych pikseli na obrazach BSE. Stopień hydratacji cementu można interpretować jako szybkość rozpuszczania cementu. Można stwierdzić, że FA nie ma znaczącego wpływu na szybkość rozpuszczania C₃S na wczesnym etapie. Jednakże ilość CH i W_c wytworzonych w wyniku hydratacji cementu na jednostkę masy w zaczynie FC wzrosła odpowiednio o 20,4% i 13,0% w porównaniu z zaczynem PC po 1 dniu hydratacji. Dodatek popiołu lotnego obniżył pH roztworu porowego, co korzystnie wpłynęło na rozpuszczanie C₃S i uwolnienie jonów wapnia do układu (26). Po 4 godzinach hydratacji stężenie jonów wapnia w roztworze porowym zaczynu FC było wyższe niż w zaczynie PC i po 4 godzinach utrzymywało się na tym samym poziomie (27). Stężenie jonów krzemu w zaczynie FC było jednak znacznie niższe niż w PC po 24 godzinach hydratacji (28). Po 1 dniu hydratacji stężenie jonów wapnia w roztworze stanowiącej

diffuse and migrated than the outer parts. The space for hydration product formation decreased at later hydration stages, and then the compactness of IP generated at late ages was higher than that generated at early ages (25). According to the above theory, the change in gray level of IP should be gradual. However, the change was mutant with clear dividing line between IP with high gray level [HIP] and IP with low gray level [LIP]. It could be suggested that the change of compactness of IP were not due to the change of space for products precipitation but due to different hydration mechanisms of different clinker minerals. The large multi-mineral clinker particle in Fig. 8i should be consisted of C_2S inside and C_3S outside mixed with intermediate phases. Ions from C_2S diffused more slowly than those from C_3S , resulting in a smaller amount of Ca and Si migrating outward to OP. Compared to C_3S , C_2S was closer to in-situ reactions and its hydration products were denser.

UHC in 360 d FC slurry still had no IP layer, and inconsistent dissociation occurred in the unhydrated core, which was different from dissolution outside-in along the original surface of cement particle in PC slurry.

4. Discussions

The results above showed that fly ash had great influences on hydration of cement and the influences could be concluded in three aspects: hydration rate, micro structural characteristic and hydration products.

At the early stage, hydration products outside of cement particles in FC slurry were fewer than that in PC slurry. However, it was not possible to speculate that fly ash delayed the hydration of C_3S due to partial hydration products attached to the surface of the fly ash grains. It was thought that the addition of fly ash would reduce the coating of hydration products on the outside of the C_3S particles and facilitate contact between the unhydrated cement clinker and water, which would then accelerate the hydration of the C_3S (10). However, other study reported that the amount of C-S-H per unit of cement decreased after the addition of fly ash, and that the adsorption of calcium ions on the surface of fly ash particles resulted in low calcium-silicon ratio of C-S-H, which delayed the induction time and thus the early hydration of C_3S (4).

To clarify the fact, cement hydration degree, CH content and W_c content of slurry were quantitatively determined. The hydration degree of cement in FC slurry was almost the same as that of PC slurry at age of 1 d. The determination of hydration degree by image analysis was based on the number of bright-coloured pixels in BSE images, hydration degree of cement could be interpreted as dissolution rate of cement. It can be concluded that FA has no significant effect on the dissolution rate of C₃S in the early stage. However, the amount of CH and W_c produced by cement hydration per unit mass in FC slurry increased by 20.4 % and 13.0 %, respectively, compared with PC slurry at the age of 1 d. The addition of fly ash reduced pH value of pore solution, which benefited the dissolution of calcium ions from C₃S (26). At 0-4 hours

ciecz porowa wynosiło 1,1 mmol/l i 2,0 mmol/l odpowiednio w PC i FC, a stężenie jonów krzemu wynosiło odpowiednio 4,2 mmol/l i 1,2 mmol/l (29). Na wczesnym etapie hydratacji dodatek popiołu lotnego zmniejsza zasadowość roztworu w zaczynie, a niska zasadowość sprzyja rozpuszczaniu i zwiększaniu stężenia jonów wapnia, nie sprzyja zaś rozpuszczaniu i uwalnianiu do roztworu tetraedrów Si-O i Al-O, opóźniając późniejsze tworzenie fazy C--S-H, i jednocześnie promując krystalizację CH. Innymi słowy, FA sprawia, że jony wapnia w zawiesinie są bardziej skłonne do tworzenia CH niż fazy C-S-H. Dlatego też, przy rozważaniu samego stopnia hydratacji, cement w zaczynie FC generuje więcej CH niż ten w zaczynie PC. Zawartość Wc w CH wynosi 24,2%, czyli znacznie wiecej niż w fazie C-S-H [15.8%]. Wyższa produkcja CH w próbce FC sprawia, że zawartość W_c jest większa niż w PC. W oparciu o wyniki eksperymentalne i powyższą analizę, można wnioskować, że hydratacja C₃S była opóźniona tylko w oparciu o zjawisko zmniejszenia ilości fazy C-S-H, ale bardziej rozsądnym wyjaśnieniem jest to, że popiół lotny promuje tworzenie CH i opóźnia tworzenie fazy C-S-H na wczesnym etapie.

Zgodnie z wynikami analizy rentgenowskiej i analizy obrazu, popiół lotny przyspieszył hydratację C₄AF. W zaczynie PC charakterystyczny refleks pochodzący od C₄AF można było nadal obserwować po 360 dniach, a klinkier zawierający żelazo o wysokim poziomie szarości [jasne punkty] można było również zobaczyć na obrazie BSE. W zaczynie FC po 28 dniach nie zanotowano charakterystycznego piku C₄AF, a na obrazach BSE w tym samym wieku nie znaleziono jasnego ziarna klinkieru zawierającego żelazo.

Na dyfraktogramie uwodnionego zaczynu nie stwierdzono intensywnego refleksu pochodzącego od C₃A, a ponadto zawartość C₃A po 1 dniu była bardzo niewielka ze względu na szybką hydratację tej fazy. Dlatego trudno wnioskować o wpływie popiołu lotnego na szybkość hydratacji C₃A. Było pewne, że AFt miał większą stabilność w zaczynie FC niż w PC. Stabilność AFt wynika z obecności nieprzereagowanych jonów siarczanowych w zawiesinie, a jony glinianowe reagują z AFt tworząc AFm po zużyciu całego gipsu zgodnie z równaniem [15] (30). W zaczynie PC stabilność AFt zależy od zużycia gipsu, co jest związane z reakcją C₃A. Zgodnie z powyższą teorią stwierdzono, że popiół lotny opóźnia hydratację C₃A (5, 26). W niniejszej pracy stwierdzono, że refleksy AFt były widoczne do 28 d w zaczynie FC, mimo, że na obrazach BSE nie znaleziono charakterystycznych obszarów AFm. Nie jest uzasadnione założenie, że C₃A nie jest w pełni uwodniony przed upływem 28 dni. W porównaniu z zaczynem PC, w zaczynie FC jony siarczanowe pochodzą nie tylko z gipsu w cemencie, ale także z rozpuszczalnych siarczanów w FA (31). Wyniki analizy XRD wykazały, że na wczesnym etapie hydratacji intensywność refleksu dyfrakcyjnego AFt w FC nie była niższa niż w PC [rys. 7a], co wskazuje, że tworzenie się AFt w zaczynie FC na wczesnym etapie nie było opóźnione, więc zwiększenie stabilności AFt nie można przypisać opóźnionemu wyczerpywaniu się gipsu w FC. Obecność AFt w zaczynie FC po dłuższych terminach najprawdopodobniej wynika z faktu, że związki siarczanowe w popiele lotnym nadal rozpuszczają się i stanowią bufor mogący zwiększać stabilność AFt.

of hydration, the concentration of calcium ions in pore solution of FC slurry was higher than that of PC slurry, and tended to be the same after 4 hours (27). However, the concentration of silicon ions in FC slurry was significantly lower than that in PC slurry at 0-24 hours of hydration (28). At 24 hours of hydration, the concentration of calcium ion in the pore solution was 1.1 mmol/l and 2.0 mmol/l in PC paste and FC paste, and the concentration of silicon ion was 4.2 mmol/l and 1.2 mmol/l, respectively (29). In the early stage of hydration, the addition of fly ash reduces the basicity of the slurry, and the low basicity is conducive to the dissolution of calcium ions, but not conducive to the dissolution of Si-O and Al-O tetrahedrons, delaying the subsequent formation of C-S-H phase, but promoting the crystallization of CH. In other words, FA makes the calcium ions in the slurry more inclined to form CH rather than C-S-H phase. Therefore, at the same degree of hydration, the cement in FC paste generates more CH than that in PC paste. The content of W_c in CH is 24.2 %, which is significantly higher than that in C-S-H phase [15.8 %]. The higher CH production in FC slurry makes the content of W_c higher than that in PC slurry. Based on our experimental results and the above analysis, it was not rigorous to infer that the hydration of C₃S was delayed only based on reduction of the amount of C-S-H phase, and more reasonable statement should be that fly ash promoted the formation of CH but delayed the formation of C-S-H at the early stage.

According to the experimental results of XRD and image analysis, fly ash accelerated the hydration of C_4AF . In PC slurry, the characteristic diffraction peak of C_4AF could still be observed at 360 d, and iron-containing clinker with high gray levels could also be seen in the BSE image. In FC slurry, the characteristic peak of C_4AF could not be observed at 28 d, and no bright iron-containing clinker was found in the BSE images at the same age.

There was no independent diffraction peak of C₃A in the XRD diffraction pattern of the hydrated slurry, and furthermore the content of unhydrated C₃A in the slurry after 1 d was very low due to its rapid hydration. Therefore, it was difficult to understand the effect of fly ash on the hydration rate of C₃A. It was sure that AFt existed longer in FC slurry than in PC slurry. The stable existence of AFt is based on the presence of unreacted sulfate ions in the slurry and aluminates will react with the AFt to form AFm after all gypsum is consumed according to Eq. [15] (30). In PC slurry, the time for stable existence of AFt depends on the consumption of gypsum, which is related to the reaction of C₃A. According to the theory above, it was then concluded that the fly ash delayed the hydration of C₃A (5, 26). In this work, there was diffraction peaks of AFt up to 28 d in FC slurry, and no AFm was found in the BSE images. It is not reasonable to assume that C₃A is not fully hydrated until 28 d. Compared with PC slurry, sulfate ions in FC slurry comes from not only gypsum in cement, but also soluble sulfate in FA (31). The results of XRD analysis showed that in the early stage of hydration, the diffraction peak intensity of AFt in FC slurry was not lower than that of PC slurry [Fig.7a], indicating that the formation of AFt in FC slurry in the early stage was not delayed, so the long-term stable existence of AFt cannot be attributed to the delayed depletion of

$$2C_{3}A + C_{6}AS'_{3}H_{32} + 4H \rightarrow 3C_{4}AS'H_{12}$$
 [15]

Istniały oczywiste różnice w ewolucji hydratacji C₃S między dwoma typami zaczynów. W zaczynie PC produkty hydratacji stopniowo wypełniały przestrzenie międzyziarnowe po 1 dniu, potwierdzając ustalenia Kjessena, że rozmiar przestrzeni strefy kontaktu ziaren Hadleya w zaczynie PC osiągnął maksymalną wartość po 1 dniu (24). Jednak w zaczynie FC przestrzenie te nie zostały wypełnione do 3 dni, a nawet istniały po 7 dniach hydratacji, gdy ich rozmiar wzrósł. Jak pokazano na obrazie BSE w 7-dniowym zaczynie PC [rys. 8e], obecny był produkt wewnętrzny IP o grubości około 5 µm, wokół nieuwodnionego rdzenia C₃S. W 7-dniowym zaczynie FC duża część kryształów C₃S już się rozpuściła a szerokość strefy przejściowej mogła osiągnąć ponad 18 µm. W przestrzeni międzyziarnowej faza C-S-H o mikrostrukturze filmu formowała się w poprzek nieuwodnionego rdzenia i zewnętrznych produktów hydratacji [rys. 8f]. Wraz ze spadkiem stosunku Ca/Si i wzrostem stosunku Al/Si, faza C-S-H zmieniła swoją morfologię ze "zwartej" na "włóknista" (32).

Faza C-S-H w postaci cienkich filmów formująca się w zaczynie FC była zgodna z wcześniejszymi wynikami badań, które wykazały, że popiół lotny może zmniejszyć stosunek wapnia do krzemu w fazie C-S-H i wpływać na jej mikrostrukturę (8, 33). Szczególną cechą kryształów C₃S w zaczynie FC były trwałe w czasie przestrzenie pomiedzy nieprzereagowanym rdzeniem w produktami hydratacji, które różniły się od tych w zaczynie PC. Przyczyną może być to, że niska reaktywność popiołu lotnego doprowadziła do formowania się wystarczającej przestrzeni potrzebnej do wytrącania się produktów hydratacji, a adsorpcja jonów na powierzchni popiołu lotnego zmniejszyła ilość produktów hydratacji wokół ziaren cementu. Szybkość rozpuszczania C₃S była większa niż szybkość tworzenia IP, a następnie rolę odgrywała dyfuzja i tworzenie warstwy IP było opóźnione. Oczywiście takie przestrzenie mogą ułatwiać dyfuzję wody i migrację jonów. W związku z tym można przypuszczać, że luźniejsza mikrostruktura i łatwiejsza dyfuzja jonów w zaczynie FC była ważną przyczyną przyspieszonej hydratacji cementu na późnym etapie hydratacji.

Nie było znaczącej różnicy w składzie fazowym produktów hydratacji w dwóch różnych zaczynach. Jednakże ilość, skład i ich zmienność produktów były znacząco różne przed i po dodaniu popiołu lotnego. Popiół lotny przyspieszył tworzenie CH we wczesnym etapie. W późnym etapie hydratacji popiół lotny zmniejszał ilość CH w wyniku reakcji pucolanowej. Po 360 dniach w zaczynie FC prawie nie można było znaleźć skupisk CH, co znacznie różniło się od masowo występujących skupisk kryształów CH w zaczynie PC.

Skład i morfologia fazy C-S-H w próbce z popiołem lotnym znacząco się różniła od próbki referencyjnej. Poprzednie badania potwierdziły, że popiół lotny zmniejsza stosunek Ca/Si w fazie C-S-H (32, 34). Wraz ze spadkiem stosunku Ca/Si wzrasta ilość tlenu mostkującego w łańcuchach w fazie C-S-H i łańcuchy Si-O ulegną wydłużeniu co powoduje przejście fazy C-S-H z jednowymiarowego do dwuwymiarowego, co zmienia morfologię C-S-H z włóknistej na membranową [tworzą się cienkie filmy]. gypsum in FC slurry. The long-term existence of AFt in FC slurry is more likely because the sulfate compounds in fly ash continue to dissolve and replenish, which can keep AFt stable.

$$2C_{3}A + C_{6}AS'_{3}H_{32} + 4H \rightarrow 3C_{4}AS'H_{12}$$
 [15]

There were obvious differences in evolution of C₃S hydration features between the two slurry types. In PC slurry, hydration products gradually filled the interspaces after 1 d, confirming the findings of Kjessen that the interspace size of Hadley particles in PC slurry reached its maximum value at 1 d (24). In FC slurry, however, the interspaces in Hadley particles were not filled until 3 d, and even existed at 7 d as their size increased. As shown in the BSE image [Fig. 8e], obvious IP about 5 µm thick around the unhydrated core of C₃S in 7 d PC slurry. In 7 d FC slurry, a large part of the C₃S particle had already dissolved. Instead of filling up by dense IP, dissolution interspace was left and the width could reach more than 18 µm. In the interspace, some C-S-H phase of film structure formatted across the unhydrated core and the external hydration products [Fig. 8f]. With decreasing Ca/Si ratio and increasing Al/Si ratio, C-S-H changed its morphology from fibrillar-like to film-like (32). The film-like C-S-H in FC slurry was consistent with previous research results that fly ash could reduce the calcium-silicon ratio in C-S-H (8, 33).

Long-live interspaces were the special feature of C_3S particles in FC slurry, which was quite different from that in PC slurry. The causes might be that low reactivity of fly ash led to sufficient space for hydration products to precipitate, and that the adsorption of fly ash particles reduced the amount of hydration products wrapped around cement particles. The dissolution rate of C_3S was larger than the formation rate of IP, then the dissociation interval existed and the formation of IP layer was delayed. Obviously, such interspaces could facilitate free water infiltration and ion migration. Thus, it might be suggested that the long-term presence of the dissociative interspaces in FC slurry was an important reason for the accelerated hydration of cement at late hydration stage.

There was no significant difference in the composition of hydration products in the two slurry products. However, the quantity, composition, and variation laws of the hydration products were significantly different before and after the addition of fly ash. Fly ash accelerated the formation of CH at early ages. At late ages, fly ash decreased the amount of CH due to pozzolanic reaction. At 360 d, the clustered CH could hardly be observed in FC slurry, which was quite different from the mass aggregation of CH in PC slurry.

The composition and morphology of C-S-H were significantly altered by the addition of fly ash. Previous studies have confirmed that fly ash reduces Ca/Si ratio in C-S-H (32, 34). As the Ca/Si ratio decreases, the amount of bridging oxygen in the C-S-H and Si-O chains increases, and the C-S-H transition from one-dimensional to two-dimensional occurs, which changes the morphology of the C-S-H from fibrous to membrane-like.

Fly ash also had great influence on the hydration products of aluminate clinker. As shown in the results of the XRD analysis in

Popiół lotny miał również duży wpływ na produkty hydratacji faz glinianowych. Jak pokazano w wynikach analizy XRD w punkcie 3.4, refleks przypisany do AFt uległ zmniejszeniu i był niewykrywalny po 3 dniach hydratacji, podczas gdy refleks przypisany do AFm wzrastał po 1 dniu. To sugeruje, że AFt był krótko obecny w zaczynie PC, a ponieważ szybko przekształcił się w AFm. Refleksy AFt na dyfraktogramie można było wykryć w zaczynie FC do 28 dnia hydratacji. Obecność AFm o mikrostrukturze warstwowej potwierdzono na obrazach BSE zaczynu PC po 28 dniach. Mikrostruktura AFm znacznie różniła się od innych produktów hydratacji. Należy zauważyć, że zarówno AFm, jak i CH miały morfologię heksagonalnych blaszek i występowały w skupiskach. Jednak kryształy CH były ściśle zwiazane ze soba, podczas gdy między płytkami AFm występowały wyraźne pęknięcia. Możliwe, że podczas suszenia próbki AFm utracił część wody międzywarstwowej i krystalicznej, co doprowadziło do zmniejszenia objętości i skurczu, a następnie do powstania mikropęknięć. W zawiesinie FC nie znaleziono żadnych dowodów na obecność AFm w ninieiszym eksperymencie. Refleks pochodzący od fazy AFm nie był widoczny, a na obrazach BSE nie znaleziono produktów hydratacji w postaci mikrostruktury płytkowej. Można stwierdzić, że popiół lotny opóźnił lub uniemożliwił przejście od AFt do AFm. Najbardziej wiarygodnym powodem długotrwałej stabilności AFt w zawiesinie FC jest fakt, że popiół stanowi bufor jonów siarczanowych, które utrzymują się w większym stężeniu w badanym układzie.

5. Wnioski

Zbadano wpływ popiołu lotnego na hydratację cementu portlandzkiego, porównując właściwości i proces hydratacji zaczynu cementowego z popiołem lotnym i bez niego w okresie od 1 do 360 dni. Wykazano, że popiół lotny miał znaczący wpływ na szybkość hydratacji, mikrostrukturę i produkty hydratacji cementu.

Po pierwsze, na wczesnym etapie reakcji popiół lotny zmniejszył ilość produktów w postaci fazy C-S-H formującej się wokół ziaren klinkieru, ale jednocześnie zwiększył ilość wodorotlenku wapnia [CH] i wody związanej chemicznie [W_c] tworzących się w trakcie hydratacji cementu. Ilość CH i WC przeliczona na jednostkę masy w zaczynie FC po 1 dniu hydratacji wzrosła odpowiednio o 20,4% i 13,0% w porównaniu z zaczynem PC. W połączeniu z wynikami wskazującymi, że stopień hydratacji cementu w zaczynie FC był prawie taki sam jak w PC, można stwierdzić, że popiół lotny nie miał wyraźnego wpływu na rozpuszczanie C₃S, ale sprzyjał two-rzeniu CH i opóźniał tworzenie fazy C-S-H na wczesnym etapie [przed 24 godzinami]. W dłuższych okresach popiół lotny miał znaczący wpływ na przyspieszenie hydratacji cementu, zwłaszcza na fazę C₄AF.

Po drugie, popiół lotny zmienił mechanizm hydratacji ziaren cementu. Popiół lotny zapobiegał formowaniu gęstego produktu wewnętrznego IP wokół nieuwodnionego rdzenia C₃S, pozostawiając szerokie przestrzenie międzywarstwowe w zaczynie przez długi czas. Przestrzenie te zapewniały kontakt nieuwodnionego cementu z roztworem wodnym i ułatwiały dyfuzję, co było ważnym

Section 3.4, the diffraction peak of AFt was reduced and undetectable at 3 d, while the diffraction peak of AFm developed after 1 d, implying that AFt was briefly present in the PC slurry and then rapidly transformed into AFm. In FC slurry, the diffraction peaks of AFt could be detected up to 28 d. AFm with lamellar structure was observed in BSE images of 28 d PC slurry. The structure of AFm was significantly different from other hydration products. It should be noted that both AFm and CH were lamellar in structure and growed in layers. However, the CH plates were tightly bound to each other, while there were clear cracks between the AFm plates. During sample drying, the AFm lost part of its interlaminar and crystalline water, leading to volume reduction and contraction, followed by the development of microcracks. In FC slurry, no evidence for the presence of AFm could be found in our experimental results. The diffraction peak of AFm was not apparent and no hydration products of the lamellar structure was found in the BSE images. It could be concluded that the fly ash delayed or prevented the transition from AFt to AFm. The most credible reason for the long--term stable existence of AFt in FC slurry is the continuous supply of soluble sulfate ions by the dissolution of FA particles.

5. Conclusions

The effect of fly ash on the hydration of Portland cement was studied by comparing the hydration properties of cement slurry with and without fly ash from 1 d to 360 d, and it was shown that fly ash had a significant effect on the hydration rate, microstructure and hydration products of the cement.

First, at the early stage, fly ash reduced the amount of C-S-H phase wrapped around the clinker particles, but increased the amount of CH and W_c generated by cement hydration. The amount of calcium hydroxide [CH] and chemically bound water [W_c] produced by cement hydration per unit mass in FC slurry at age of 1 d increased by 20.4 % and 13.0 %, respectively, compared with PC slurry. Combined with the results that hydration degree of cement in FC slurry was almost the same as that in PC, it could be concluded that fly ash had no obvious effect on the dissolution of C₃S, but promoted the formation of CH and delayed the formation of C-S-H in the early stage [before 24 hours]. At late ages, fly ash had significant improving effect on cement hydration, especially on the mineral phase of C₄AF.

Second, fly ash changed the hydration features of cement particles. Fly ash prevented dense IP formation around the unhydrated core of C_3S , leaving wide interspaces at long times. The interspaces provided a favourable channel for the contact of the unhydrated cement with the aqueous solution, which was an important reason for the fly ash to promote cement hydration at late ages.

Third, fly ash changed the composition, morphology, and existing--time of hydrated products. The addition of fly ash reduced the calcium-silicon ratio of C-S-H, and then the morphology of C-S-H changed from fibrillar-like to film-like. In addition, the fly ash lengthened the existence of AFt and prevented its transition to AFm. It powodem, dla którego popiół lotny promował hydratację cementu w późnym wieku.

Po trzecie, popiół lotny zmienia skład, morfologię i czas formowania się produktów hydratacji. Dodatek popiołu lotnego zmniejsza stosunek wapnia do krzemu w C-S-H, a jej morfologia zmieniła się z włóknistej na membranową [powstawanie cienkich filmów]. Ponadto popiół lotny zwiększa stabilność AFt i zapobiega jego przejściu w AFm. Nieuzasadnione jest wnioskowanie, że hydratacja C₃A została opóźniona przez FA na podstawie długotrwałego istnienia AFt w zaczynie FC. Bardziej rozsądnym wyjaśnieniem jest to, że wraz z rozpuszczaniem popiołu lotnego jony siarczanowe w cieczy porowej są stale uzupełniane, dzięki czemu AFt jest stabilny.

Podziękowania

Praca ta była wspierana finansowo przez Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych Chin [51702190], Kluczowe Laboratorium Zaawansowanych Materiałów Inżynierii Lądowej Uniwersytetu Tongji, Ministerstwo Edukacji (202304), Program Nauki i Technologii Uniwersytetu Jinan [XBS2407].

Literatura / References

1. C. Herath, C. Gunasekara, D. W.Law, S. Setunge, Performance of high volume fly ash concrete incorporating additives: a systematic literature review. Constr. Build. Mater. **258**, 120606 (2020).

2. T. Wang, T. Ishida, Multiphase pozzolanic reaction model of low-calcium fly ash in cement systems. Cem. Concr. Res. **122**, 274-287 (2019).

3. S. Du, Q. Zhao, X. Shi, Quantification of the reaction degree of fly ash in blended cement systems. Cem. Concr. Res. **167**, 107121 (2023).

4. M. Narmluk, T. Nawa, Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures. Cem. Concr. Res. **41**, 579-589 (2011).

5. S. Dittrich, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffer, The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h-A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study. Cem. Concr. Res. **56**, 129-138 (2014).

6. P. Chindaprasirt, J. Chai, T. Sinsiri, Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. Cem. Concr. Compos. **27**, 425-428 (2005).

7. H. Yang, X. L. Ge, C. R. Lu, H. Wang, W. B. Liu, G. X. Mei, Effect of fly ash on compressive strength degradation due to calcium leaching procedure. Adv. Cem. Res. **26**, 137-144 (2014).

8. X. P. Liu, Pozzolanic reaction of activated coal gangue and its effect in Hydration process of Portland cement. PhD thesis, Tongji University, Shanghai, China, 2009.

9. F. D. Larrard, T. Sedran, Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model. Cem. Concr. Res. **24**, 997-1009 (1994).

10. E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S. H. Lee, M. Daimon, Hydration of fly ash cement. Cem. Concr. Res. **35**, 1135-1140 (2005).

11. J. Li, Z. Wang, Y. Zhang, Study on reaction dynamics of the activated fly ash-cement-water system. Natural Sciences Journal of Harbin Normal University, **16**, 69-73 (2000). (in Chinese)

12. E. Tkaczewska, Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration. J. Ind. Eng. Chem. **20**, 315-321 (2014).

is unreasonable to conclude that the hydration of C_3A was delayed by FA based on the long-term existence of AFt in FC slurry. The more reasonable explanation is that with the dissolution of fly ash particles, sulfate ions in the pore solution are continuously supplemented, thus making AFt stable.

Acknowledgments

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China [51702190], the Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Tongji University, Ministry of Education(202304), Science and Technology Program of University of Jinan [XBS2407]. 13. F.J. Wan, M.W. Grutzeck, D.M. Roy, The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement paste: the first 24 hours. Cem. Concr. Res. **15**, 174-184 (1985).

14. F. Massazza, Chemistry of hydration of cements and cementitious systems. In Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, P.K. Metha, P. Sciessl, M. Raupach, eds., New Delhi, India, 1992, Volume 3, pp.383-446.

15. P. Hewlett, M. Liska, Lea's chemistry of cement and concrete. Butterworth- Heinemann, Oxford, UK, 1998.

16. K.C. Narang, Portland and blended cements. In Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, P.K. Metha, P. Sciessl, M.Raupach, eds., New Delhi, India, 1992, Volume 1, pp. 213-257.

17. S. Feng, P. Wang, X. Liu, Preparation of flat-polished specimens of slag-blended cement paste for backscattered electron imaging. Adv. Cem. Res. **24**, 103-110 (2012).

18. J. I.Escalante-Garcia, Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cement hydrated at different temperatures. Cem. Concr. Res. **33**, 1883-1888 (2003).

19. K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. Gjørv, Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures. Cem. Concr. Res. **20**, 308 -311 (1990).

20. V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems: I. Low calcium fly ash. Cem. Concr. Res. **29**,1727-1736 (1999).

21. H. F. W.Taylor, Cement Chemistry. London: Academic Press, 1990.

22. S.T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD.Cem. Concr. Res. **53**,119-126 (2013).

23. D.N. Hadley, The nature of the paste-aggregate interface. PhD thesis, Purdue University, West Lafayette, US, 1972.

24. K.O. Kjellsen, B. Lagerblad, Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration-development of Hadley grains. Cem. Concr. Res. **37**, 13-20 (2007).

25. C. Famya, K.L. Scrivener, A.K. Crumbie. What causes differences of C-S-H grey levels in backscattered electron images? Cem. Concr. Res. **32**, 1465-1471 (2002).

26. C. Wang, C. Yang, J. Qian, Behavior and mechanism of pozzolanic reaction heat of fly ash and ground granulated blastfurnace slag at early age. J. Chin. Ceram. Soc. **40**, 1050-1058 (2012).

M. Teymouri, M. Shakouri, Chloride desorption mechanisms of cement pastes containing fly ash. Constr. Build. Mater. **370**, 130667 (2023).
 G. Xie, Experimental study on early hydration characteristics of lowheat Portland cement-based cementitious system. PhD thesis, Urumqi, Xinjiang Agricultural University, 2021. (in Chinese)

K.D. Weerdt, M.B. Haha, G.L. Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach, Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. Cem. Concr. Res. 41, 279-291 (2011).
 T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement. Cem. Concr. Res. 37, 118-130 (2007).

31. S. Miletie, M. Ilid, S. Otovie, Phase composition changes due to ammonium-sulphate: attack on Portland and Portland fly ash cements. Constr. Build. Mater. **13**, 117-127 (1999).

32. X.Zhu, I.G. Richardson, Morphology-structural change of C-A-S-H gel in blended cements.Cem. Concr. Res. **168**, 107156 (2023).

33. K. Takemoto, H. Uchikawa, Hydratation des ciments pouzzolaniques. In Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry of Cement, P.K. Metha, D. Manmohan eds., Editions Septima, Paris, France, 1980, Volume 1, pp. 1-29.

34. I.G. Richardson, A.V. Girão, R. Taylor, S. Jia, Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. Cem. Concr. Res. **83**, 1-18 (2016).