

Marek Petri<sup>1\*</sup>, Marcin Siekierski<sup>2</sup>, Agnieszka Różycka<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

<sup>2</sup> Lafarge Kruszywa i Beton sp. z o.o.

\* Corresponding author. E-mail: petri@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 10.02.2009

## WPŁYW AKTYWATORÓW PROSZKOWYCH NA WŁASNOŚCI I MIKROSTRUKTURĘ ALKALICZNIE AKTYWOWANYCH KOMPOZYTOWYCH SPOIW MINERALNYCH

Przedstawiono możliwości otrzymywania kompozytowych spoiw mineralnych z surowców odpadowych, jakim są popiół lotny i żużel wielkopiecowy. Przygotowane spoiwa oprócz popiołu lotnego zawierały niewielkie ilości cementu portlandzkiego i granulowanego żużla wielkopiecowego. Jako aktywatorów alkalicznych użyto 5 mieszanek zmielonego szklistego krzemianu sodu i węgla sodu, różniących się stosunkiem krzemian/węgiel. Oznaczono kinetykę procesu wiązania badanych zaczynów (początek i koniec), przeprowadzono badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów po 2, 28, 90 dniach hydratacji. Badania mikrostruktury ww. materiałów przeprowadzono z zastosowaniem technik SEM/EDS, porozymetrii rtęciowej i rentgenowskiej analizy składu fazowego. Stwierdzono istotny wpływ na badane właściwości stwardniałych kompozytowych spoiw mineralnych zarówno składu mieszanki cementowej, jak i rodzaju aktywatora.

Słowa kluczowe: popiół lotny, żużel granulowany, alkaliczna aktywacja, aktywatory stałe, kompozytowe spoiwa mineralne

## INFLUENCE OF SOLID ACTIVATORS ON THE PROPERTIES AND MICROSTRUCTURES OF ALKALI ACTIVATED COMPOSITE MINERAL BINDERS

Alkaline activation is a chemical process in which silica-aluminous materials, when mixed with alkaline solutions, set and harden to yield a product with good mechanical properties. One of the most important features of this technology is that industrial waste (for example fly ash., granulated blast-furnace slag) can be used as source materials.

In present study the properties of the alkali activated composite mineral binders produced through alkaline activation of fly ash - slag - cement pastes were examined. Paste specimens were composed of: 1) 70% fly ash and 30% cement, 2) 15% cement, 15% granulated blast-furnace slag and 70% fly ash. Mixtures of vitreous sodium silicate with sodium carbonate were the solid alkaline activator for all the pastes, which were cured at 20°C and a relative humidity of > 95%. In the case of all pastes constant water/cement ratio = 0.4 were used. Obtained materials were characterized for mineralogy and microstructure with XRD, SEM/EDS and mercury intrusion porosimetry. Initial and final setting time were examined. Compressive and bending strength after 2, 28, 90 days of hydration process were also determined (on 10x10x100 mm specimens). The results showed that in all cases the main reaction products were mixed CSH and NASH gels. There are no crystalline reaction products for example portlandite. Hardened pastes have compact microstructure without visible microcracks. The best 90 days compressive and bending strength performance were found for binders containing 30% of cement, with values of 20 MPa and over 7 MPa, respectively. The results in the current work indicate that properties of investigated composites depend on the compositions of starting materials and kind of activator also.

Keywords: composite, mixture tungsten-epoxy, thermal phenomena, pressing, density, compressive strength

### WSTĘP

Produkcja cementów (spoiw mineralnych) z klinkieru portlandzkiego jest procesem wysoce energochłonnym, a co za tym idzie kosztownym. Ponadto, wprowadzone przez Unię Europejską limity emisji CO<sub>2</sub> powodują konieczność ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do środowiska. Przemysł cementowy jest jednym z największych producentów tych gazów, gdyż w procesie wypału klinkieru do atmosfery emitowany jest CO<sub>2</sub>, będący nie tylko produktem spalania paliwa, lecz

również wytwarzany jako produkt dekarbonatyzacji skał węglanowych (łącznie około 0,75 tony CO<sub>2</sub> na 1 tonę klinkieru).

Prognozuje się, że konieczność rozbudowy krajowej infrastruktury (drogi, lotniska, budownictwo mieszkaniowe itd.) stworzy do 2012 roku zapotrzebowanie na 18 mln ton cementu rocznie, co w przypadku cementu portlandzkiego związane byłoby z emisją do atmosfery 15,3 mln ton CO<sub>2</sub>. Stwarza to przed przemysłem ce-

mentowym konieczność podjęcia rozwiązań polegających na istotnym ograniczeniu stosowania klinkieru portlandzkiego do produkcji spoiw wiążących. Tradycyjne rozwiązania polegają na zastępowaniu części klinkieru mineralnymi wypełniaczami, jak naturalne i sztuczne pucolany (popioły lotne, mielony żużel wielkopiecowy), mączka wapienna itp. Dodatki pucolane, zastępując w cementach część klinkieru portlandzkiego, w sposób istotny zmieniają ich własności (np. wytrzymałość), na ogół proporcjonalnie do swego w nich udziału.

Inną metodą pozwalającą na zastępowanie klinkieru portlandzkiego w cementach mielonym żużlem wielkopiecowym i/lub popiołami lotnymi jest alkaliczna aktywacja tak uzyskanych mieszanek. Podstawowe prace z zakresu tej technologii zaprezentował V.D. Glukhovskiy [1]. Prowadzone w latach późniejszych badania, zarówno o charakterze podstawowym, jak i aplikacyjnym, pozwoliły na głębsze poznanie mechanizmu narastania wytrzymałości, mikrostruktury i własności użytkowych zaczynów zapraw i betonów, otrzymywanych zarówno z alkalicznie aktywowanych żużli wielkopiecowych [2-6], jak i popiołów lotnych [7-9], lub mieszanek zawierających ww. pucolan z niewielkim dodatkiem cementu portlandzkiego [10, 11].

Prace prowadzono, stosując kompleksowe mieszanki silnie alkalicznych aktywatorów, w postaci ich wodnych roztworów, co w znacznym stopniu ogranicza możliwości stosowania takich spoiw. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki prób zastosowania do aktywacji mieszanek popiołowo-żużlowych alkalicznych aktywatorów w postaci stałej.

## CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH MATERIAŁÓW

W ramach pracy wykonano serie spoiw składających się z cementu CEM I 42,5 R, mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego oraz popiołu lotnego. Skład poszczególnych spoiw przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Skład poszczególnych spoiw  
TABLE 1. Dry binders compositions

Spoiwo	Popiół, %	Żużel, %	Cement, %
C1	70	-	30
C3	70	15	15

Wykorzystywany w pracy popiół pochodził z paleńska konwencjonalnego z elektrowni w Opolu.

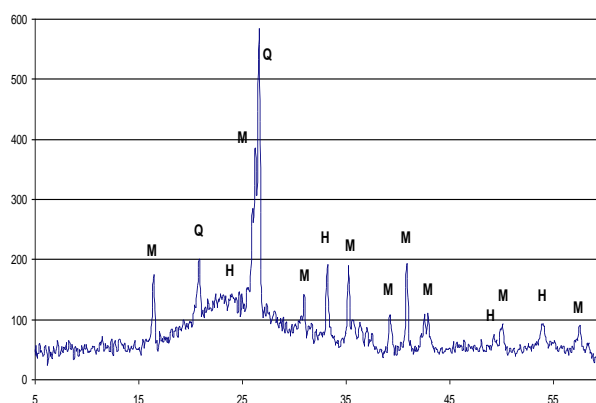
Skład chemiczny i fazowy oraz powierzchnia właściwa popiołu i żużla granulowanego zostały przedstawione w tabeli 2 oraz na rysunkach 1 i 2.

Do aktywacji spoiw popiołowych użyto aktywatorów stałych, tj. mieszaniny węgla sodu i szklistego krzemianu sodu o module  $m = 3,3$ . Szklisty krzemian sodu zmielono do powierzchni właściwej  $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$  (wg Blaine'a). Związki te zmieszano w różnych pro-

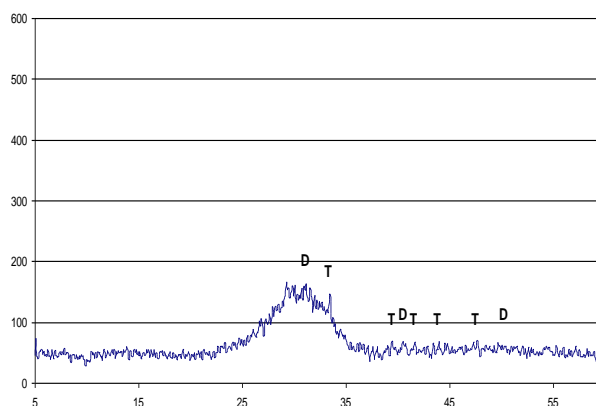
porcjach. Przyjęte nazewnictwo i poszczególne stosunki wagowe krzemianu sodu do węgla wapnia przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 2. Charakterystyka popiołu lotnego i żużla granulowanego  
TABLE 2. Characteristic of fly ash and granulated blast-furnace slag

Pow. wł. wg Blaine'a $\text{cm}^2/\text{g}$	Popiół Opole	Żużel
	2700	4410
Strata praż. 1080°C/1 h	1,9	0,50
SiO <sub>2</sub>	52,15	36,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,28	1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,22	7,8
TiO <sub>2</sub>	1,14	0,42
CaO	4,20	45,75
MgO	2,53	4,57
SO <sub>3</sub>	0,34	0,27
Σ	93,76	97,15



Rys. 1. Skład fazowy popiołu: M - mullit, Q - kwarc, H - hematyt  
Fig. 1. XRD analysis of fly ash: M - mullite, Q - quartz, H - hematite



Rys. 2. Skład fazowy żużla granulowanego: D - dolomit, T - krzemian magnezowo-wapniowy  
Fig. 2. XRD analysis of granulated blast-furnace slag: D - dolomite, T - tricalcium magnesium orthosilicate

TABELA 3. Aktywatory stałe  
TABLE 3. Solid activators

Aktywator	Stosunek wagowy krzemian/węglan
S1	1/1
S2	1/2
S3	1/3
S4	2/1
S5	3/1

## PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Z przygotowanych surowców sporządzono zaczyny, mieszając je z wodą (wskaźnik w/c = 0,4). W każdym przypadku ilość stałego aktywatora alkalicznego dodawanego do spoiwa wynosiła 5% w przeliczeniu na Na<sub>2</sub>O, w stosunku do sumy popiołu lotnego i żużła znajdującego się w spoiwie.

W pierwszej kolejności oznaczono początek i koniec wiązania zaczynów. Następnie, metodą odlewania w stalowych formach zaformowano próbki o wymiarach 10x10x100 mm. Tak przygotowane stwardniałe zaczyny wyjmowano z form po 24 godzinach, a doj-

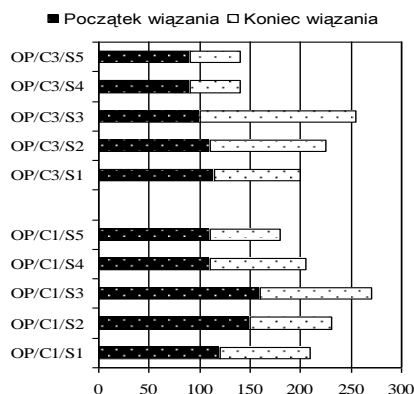
rzewały one w warunkach naturalnych - w temperaturze 21°C i wilgotności względnej > 95%.

## WYNIKI I DISKUSJA

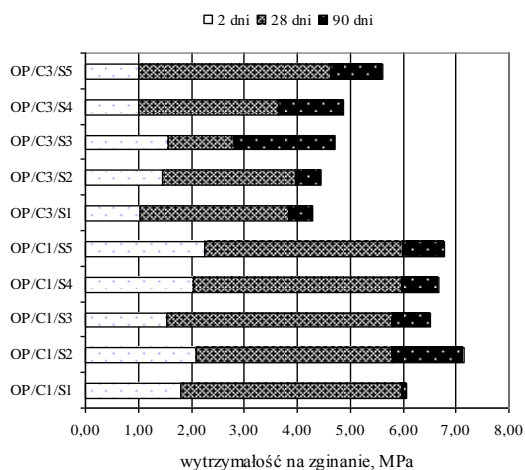
Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań początku i końca wiązania otrzymanych spoiw popiołowo-żużlowo-cementowych, wykonanych na aparacie Vicata, zgodnie z normą PN-EN 196-3.

Analizując wyniki, można dostrzec istotny wpływ rodzaju aktywatora na kinetykę procesu wiązania poszczególnych mieszanek. Najdłuższym czasem wiązania charakteryzują się mieszanki z aktywatorami zawierającymi najwięcej węglanu sodu oznaczone symbolem S2 i S3, najkrótsze czasy wiązania odnotowano w przypadku spoiw aktywowanych aktywatorami zawierającymi najwięcej szklanego krzemianu sodu, czyli S4 i S5.

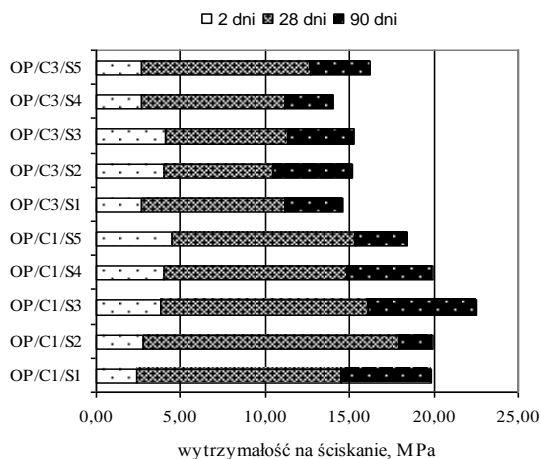
W następnym etapie pracy przeprowadzono badania wytrzymałościowe otrzymanych spoiw kolejno po 2, 28 i 90 dniach dojrzewania. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Wyniki badań wytrzymałości na zginanie są średnia z 5 pomiarów, natomiast na ściskanie z 10 pomiarów.

Rys. 3. Czasy wiązania poszczególnych mieszanek  
Fig. 3. Setting time

Mieszanka	Początek wiązania min	Koniec wiązania, min
OP/C1/S1	120	210
OP/C1/S2	150	230
OP/C1/S3	160	270
OP/C1/S4	110	205
OP/C1/S5	110	180
OP/C3/S1	115	200
OP/C3/S2	110	225
OP/C3/S3	100	255
OP/C3/S4	90	140
OP/C3/S5	90	140

Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie otrzymanych spoiw, Sd - odchylenie standardowe  
Fig. 4. Bending strength of obtained binders, Sd - standard deviation

Mieszanka	Wytrzymałość na zginanie, MPa					
	2 dni		28 dni		90 dni	
	R <sub>g</sub>	Sd	R <sub>g</sub>	Sd	R <sub>g</sub>	Sd
OP/C1/S1	1,80	0,11	5,98	0,31	6,07	0,48
OP/C1/S2	2,08	0,12	5,81	0,47	7,15	0,22
OP/C1/S3	1,53	0,09	5,79	0,52	6,51	0,37
OP/C1/S4	2,03	0,04	5,98	0,44	6,67	0,32
OP/C1/S5	2,25	0,08	6,02	0,23	6,77	0,42
OP/C3/S1	1,03	0,02	3,85	0,40	4,28	0,47
OP/C3/S2	1,45	0,26	3,96	0,32	4,45	0,33
OP/C3/S3	1,56	0,04	2,81	0,44	4,71	0,38
OP/C3/S4	1,02	0,04	3,66	0,39	4,87	0,60
OP/C3/S5	1,00	0,05	4,62	0,46	5,60	0,57



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie otrzymanych spoiw, Sd - odchylenie standardowe

Fig. 5. Compressive strength of obtained binders, Sd - standard deviation

Stwardniałe zaczyny uzyskane z zastosowaniem aktywatorów w postaci stałej (S1-S5) wykazują znacznie niższe wytrzymałości od analogicznych mieszanek uzyskanych za pomocą aktywatorów cieplnych [10]. Stwierdzono istotny wpływ zarówno składu mieszanek spoiwowych (C1, C3), jak i rodzaju stosowanych aktywatorów (S1-S5) na wytrzymałość stwardniałych zaczynów. Spoiwa C1 zawierające więcej cementu (30%) osiągały wyższe wartości wytrzymałości zarówno na zginanie, jak i ściskanie od mieszanek w cement uboższych. W tym przypadku najbardziej efektywne okazały się aktywatory S2 i S3, zawierające w swoim składzie stosunkowo dużą zawartość węgla sodu. Spoiwa C3 składające się w 70% z popiołu i po 15% mielonego żużla i cementu portlandzkiego były relatywnie słabsze, a lepsze efekty uzyskano, stosując aktywatory bogate w krzemian sodu. Obserwuje się stosunkowo duży przyrost wytrzymałości pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania, co może świadczyć o niepełnym przebiegu procesu hydratacji.

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań porowatości całkowitej. Analiza wyników oznaczania porowatości wybranych stwardniałych zaczynów potwierdza zależność porowatości otwartej od składu zaczynów i od czasu ich dojrzewania. W miarę upływu czasu dojrzewania próbek zmniejszała się ich porowatość całkowita oraz pory stawały się coraz mniejsze (maleje średnia wielkość porów dominujących). Tłumaczy się to tym, że w miarę postępu hydratacji następuje ilościowy wzrost produktów reakcji, które z czasem coraz bardziej zapełniają wolne przestrzenie.

Wyniki badań składu fazowego zaczynów dojrzewających w warunkach normalnych przez 90 dni przedstawiono na rysunku 6.

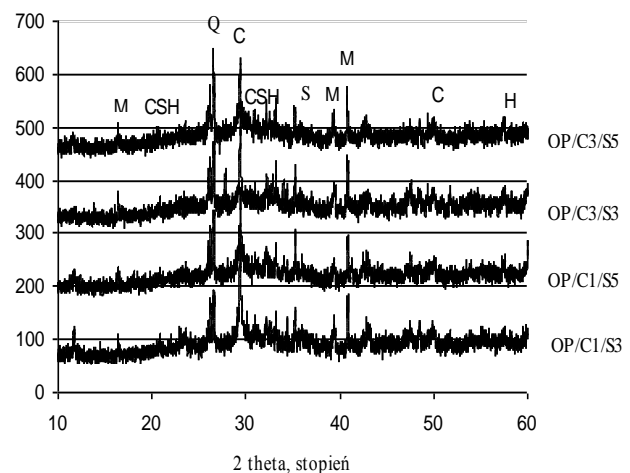
Nie odnotowano istotnych różnic w składzie fazowym wybranych zaczynów. Oprócz refleksów związanych obecnością nieprzereagowanych substratów, zaobserwowano podniesienie tła w zakresie 30-35 kąta  $2\theta$  związane z powstawaniem amorficznych produktów hydratacji - faz N-A-S-H i C-S-H. Nie stwierdzono

Mieszanka	Wytrzymałość na ściskanie, MPa					
	2 dni		28 dni		90 dni	
	$R_s$	Sd	$R_s$	Sd	$R_s$	Sd
OP/C1/S1	2,38	0,34	14,55	1,21	19,85	1,00
OP/C1/S2	2,81	0,54	17,90	0,94	19,95	1,98
OP/C1/S3	3,80	0,42	16,15	1,90	22,55	0,98
OP/C1/S4	3,99	0,88	14,90	1,76	19,90	0,74
OP/C1/S5	4,51	0,62	15,40	0,94	18,40	2,12
OP/C3/S1	2,70	0,30	11,20	1,34	14,56	0,69
OP/C3/S2	4,00	0,48	10,45	2,03	15,20	1,32
OP/C3/S3	4,10	0,43	11,40	1,22	15,30	0,71
OP/C3/S4	2,64	0,37	11,15	0,82	14,00	1,00
OP/C3/S5	2,63	0,42	12,65	0,53	16,20	1,30

występowania krystalicznych produktów reakcji, np. portlandytu.

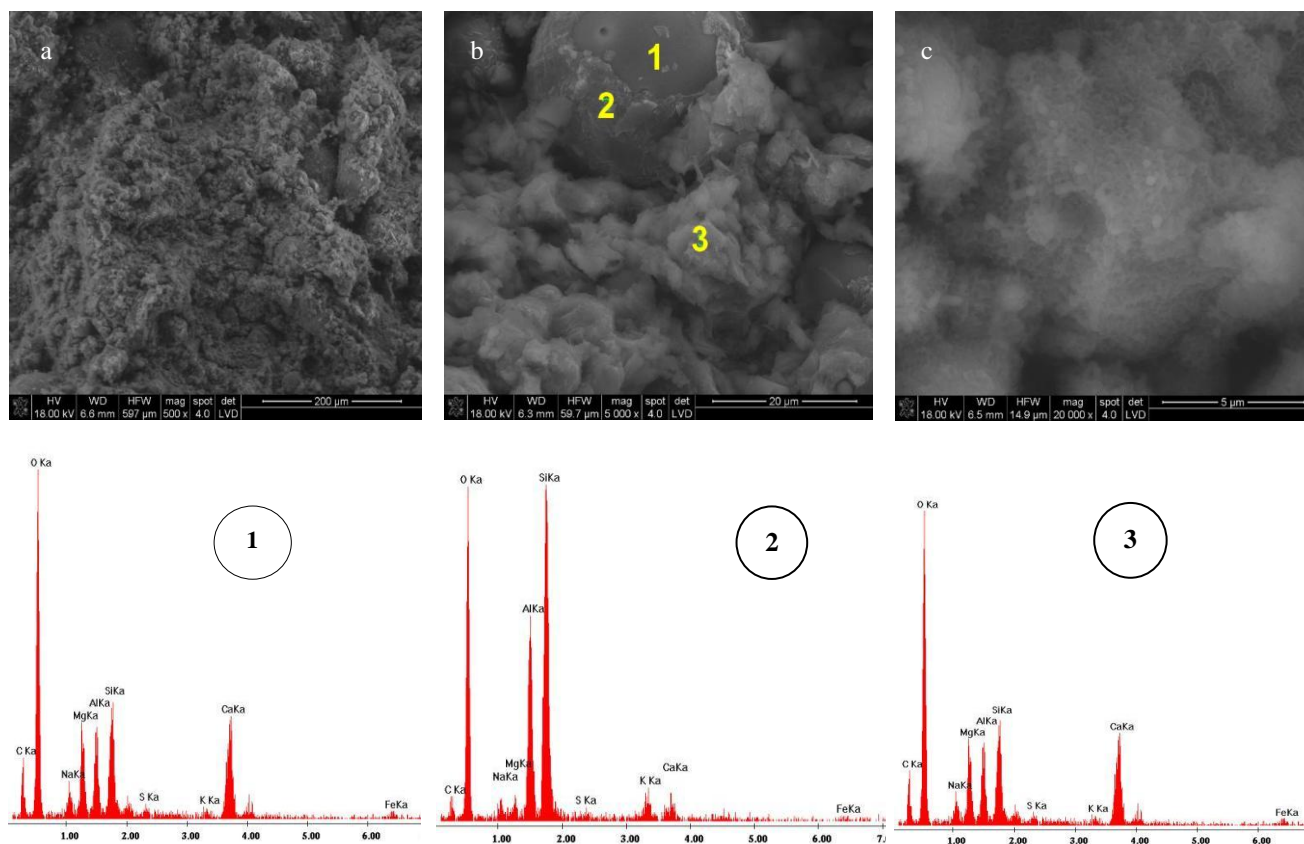
TABELA 4. Porowatość wybranych zaczynów  
TABLE 4. Results of porosity determination

Rodzaj zaczynu	Porowatość całkowita $\text{mm}^3/\text{g}$	Średnia wielkość porów dominujących nm
OP/C1/S3-2 dni	21,82	50
OP/C1/S3-28 dni	21,22	30
OP/C1/S5-2 dni	22,68	60
OP/C1/S5-28 dni	21,29	30
OP/C3/S3-2 dni	21,46	1500, 40
OP/C3/S3-28 dni	20,6	1000, 30
OP/C3/S5-2 dni	22,35	1200, 50
OP/C3/S5-28 dni	20,78	1000, 30

Rys. 6. Dyfraktogramy wybranych zaczynów po 90 dniach hydratacji  
M - mullite, Q - kwarc, C - kalcyt, H - hematyt, C - kalcyt, S - węgiel soduFig. 6. XRD analysis of samples after 90 days of hydration process:  
M-mullite, Q - quartz, H - hematite, C - calcite, S - sodium carbonate

Obserwacje próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dostarczyły informacji o mikrostrukturze zaczynów. Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikrostruktury oraz analizę składu pierwiastkowego EDS zaczynu OP/C1/S5 po 90 dniach

hydratacji. Zarówno przy małym, jak i dużym powiększeniu brak jest widocznych krystalicznych produktów reakcji. Zaobserwowano zwartą mikrostrukturę bez widocznych spękań (rys. 7a).



Rys. 7. Analiza SEM/EDS stwardniałych zaczynów

Fig. 7. SEM/EDS analysis of hardening pastes

Analizy EDS wykazały występowanie we wszystkich próbkach mieszanego żelu faz C-S-H i N-A-S-H. Na rysunku 7b widoczne jest nieprzereagowane ziarno popiołu (oznaczone jako 1), częściowo pokryte amorficznymi produktami hydratacji (oznaczone jako 2), otoczone mieszanym żelem C-S-H i N-A-S-H (oznaczone jako 3). Na rysunku 7c widać fazę C-S-H przypominającą strukturę plastra pszczelego.

4. Rentgenowska analiza składu fazowego wykazała, że produktem hydratacji jest głównie mieszaną żel faz CSH i NASH. Nie stwierdzono występowania krystalicznych produktów reakcji np. portlandytu.
5. Obserwacje SEM/EDS potwierdzają wnioski wynikające z rentgenowskiej analizy składu fazowego. Zaobserwowano zwartą mikrostrukturę bez widocznych spękań.

## WNIOSKI

1. Stwierdzono wpływ rodzaju aktywatora na kinetykę procesu wiązania badanych spoiw.
2. Stwardniałe kompozytowe spoiwa mineralne uzyskane z zastosowaniem aktywatorów w postaci stałej (S1-S5) wykazują znacznie niższe wytrzymałości od analogicznych mieszanek otrzymanych z pomocą aktywatorów ciekłych [10].
3. Stwierdzono istotny wpływ zarówno składu mieszanek spoiwowych (C1, C3), jak i rodzaju stosowanych aktywatorów (S1-S5) na wytrzymałość stwardniałych kompozytowych spoiw mineralnych.

## Podziękowania

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009, Nr. HISZPANIA/115/2006.*

## LITERATURA

- [1] Glukhovskiy V.D., Soil silicates, Gosstroy publsh, Kiev 1959.
- [2] Krivenko P.V., Alkaline cements, Proceedings of the First International Conference held at the Scientific Research Institute on Binders and Materials named after VD Glukhovskiy, Kiev 1994, vol. I, 11-130.
- [3] Shi C., Krivenko P.V., Della Roy, Akali-Activated Cements and Concretes, Taylor&Francis, USA and Canada 2006,

- [4] Małolepszy J., The hydration and the properties of alkali activated slag cementitious materials, Scientific Bulletins of Stanislaw Staszic Academy of Mining and Metallurgy, Kraków 1989.
- [5] Deja J., Durability of alkali-activated slag, mortars and concretes, *Ceramics* 2004, 83.
- [6] Petri M., Małolepszy J., Microstructure and mechanical properties of alkali activated blast furnace slag pastes, *Tonindustrie Zeitung* 1987, 3.
- [7] Krivenko P.V., Fly Ash-Alkali Cements and Concretes, Proceedings of the 4<sup>th</sup> CANMET - ACI International Congress on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul 1992, 721-734.
- [8] Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T., Alkali-activated fly ashes a cement for the future, *Cem. Concr. Res.* 1999, 29, 1323-1329.
- [9] Krivenko P.V., Kovalchuk G., Fly ash based alkaline cements, International Conference Alkali Activated Materials - Research and Utilization, Praha 2007.
- [10] Deja J., Petri M., Kołodziej L., Influence of Cement and Slag on the Properties of Alkali Activated Fly Ashes Pastes, Proceedings of the International Symposium Non-Traditional Cement&Concrete III, Brno 2008.
- [11] Puertas F., Palacios M., Gil-Maroto A., Vazquez T., Alkali Activated Slag Mortars, Alkali Aggregate Behavior, Proceedings of the International Symposium Non-Traditional Cement&Concrete III, Brno 2008.