

# Przyspieszające działanie popiołu z łusek ryżowych na hydratację zaczynów cementowych z dodatkiem estru styrenowo-akrylowego

## Acceleration effect of rice husk ash on hydration of styrene-acrylic ester/cement composite pastes

**Słowa kluczowe:** estry styrenowo-akrylowe, popiół z łusek ryżowych, wiązanie i twardnienie, mechanizm hydratacji

**Keywords:** styrene-acrylic ester, rice husk ash, setting and hardening, hydration, mechanism

### 1. Wstęp

Kompozyty cementowo-polimerowe są obecnie szeroko stosowane w technologii napraw betonu, materiałów hydroizolacyjnych, nawierzchniowych, zapraw dekoracyjnych (1-4). Emulsje polimerowe i proszki redyspersyjne skutecznie pomagają rozwiązać niektóre problemy występujące w spoiwach z cementu portlandzkiego i poprawiają ich właściwości (5-9), a mianowicie wytrzymałość na zginanie, przyczepność, wodoodporność, mrozoodporność czy odporność na ścieranie. Jednakże wprowadzenie polimerów do spoiw cementowych może powodować problem, jakim jest opóźnienie procesu wiązania i twardnienia. Problem ten można próbować rozwiązać stosując domieszki przyspieszające, jednak wiąże się to z pewnymi skutkami ubocznymi (10-13). Poza tym większość domieszek przyspieszających jest droga. Pojawia się więc zagadnienie poszukiwania materiału, który nie tylko pomoże rozwiązać problem opóźnionego wiązania, ale jednocześnie będzie tani.

Według Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa rocznie na świecie produkuje się około 700 milionów ton ryżu. Łuska stanowi około 20% masy ryżu (14), więc ilość produkowanych łusek ryżowych wynosi około 140 milionów ton rocznie, z czego większość traktowana jest jako odpad. Jednak po spaleniu odpowiednią metodą, popiół z łusek ryżowych staje się użytecznym dodatkiem do cementu. Popiół z łusek ryżowych [PŁR] zawiera od 80% do 95% bezpostaciowego tlenku krzemu, a jego powierzchnia właściwa wynosi od 50 do 100 m<sup>2</sup>/g, ma więc dużą aktywność pucolanową. Popiół ze spalania łusek ryżowych otrzymywany w temperaturze 600°C ma największą aktywność pucolanową (15). Badania pokazują, że w przypadku takich samych powierzchni właściwych aktywność popiołu z łusek ryżowych jest trzy razy większa niż pyłu krzemionkowego (16). Z tego powodu popiół z łusek ryżowych może być bardzo dobrym dodatkiem mineralnym do polimerowo – cementowych kompozytów wiążących.

### 1. Introduction

Cement composites are broadly applied in the areas of concrete repair, waterproof materials, decorative mortars and pavements nowadays (1-4). Polymer dispersions and redispersible powders effectively solve some problems in cement based materials and improve their performance (5-9), like flexural strength, adhesive strength, waterproofing, frost resistance, abrasion resistance. However, incorporation of such polymers in cementitious materials may result in a new serious problem i.e., retardation of the setting and hardening process. Though many accelerators can fix this problem, they bring some side-effects at the same time (10-13). Also most of the accelerators are quite expensive. So here a problem arises to find a material that is not only useful to solve the retardation problem but also economical enough for the engineering

There is approximately 700 million tons of rice produced in the world every year according to the Food and Agriculture Organization of the United Nations. The husk is about 20% of the rice quantity (14), so the rice husk produced is about 140 million tons annually, most of which is treated as waste. However, when combusted into ash by special preparation method the rice husk becomes useful. The rice husk ash [RHA] contains about 80% to 95% of amorphous SiO<sub>2</sub> and its specific surface area is as high as 50 m<sup>2</sup>/g to 100 m<sup>2</sup>/g, so the RHA has very high pozzolanic activity. RHA treated at 600°C possess the highest pozzolanic activity (15). Research was showing that for the same specific surface areas, pozzolanic activity of RHA is three times as high as silica fume (16). Due to above, RHA may be a kind of a high efficient additive for polymer/cement composite.

In this paper, the setting time and early strength development were

\* Corresponding author. Tel.: +86-21-6958-2140  
E-mail address: ruwang@tongji.edu.cn (R. Wang)

W niniejszej pracy badano czas wiązania i rozwój wytrzymałości wczesnej w celu oceny wpływu popiołu z łusek ryżowych na proces wiązania i twardnienia zaczynów cementowych z dodatkiem estru styrenowo-akrylowego [ESA]. Aby zbadać wpływ popiołu z łusek ryżowych w zaczynach cement-ESA, badano ciepło hydratacji, za pomocą kalorymetru izotermicznego oraz jakościowy skład fazowy rentgenograficznie.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały

W badaniach stosowano cement portlandzki P-II 52.5R, wodną dyspersję estru styrenowo-akrylowego oraz popiół z łusek ryżowych. Skład chemiczny i fazowy cementu przedstawiono odpowiednio w tablicach 1 i 2. Zawartość cząstek stałych w zawieszynie ESA wynosiła 57%, średni rozmiar cząstek około 0,20  $\mu\text{m}$ , pH w zakresie od 7,0 do 8,5, lepkość od 300 do 750 mPa·s, minimalna temperatura tworzenia warstewki około 1°C, temperatura zeszklenia około -6°C. Popiół z łusek ryżowych zawierał około 88% bezpostaciowego  $\text{SiO}_2$ . Wielkość cząstek, po przesianiu, mieściła się w przedziale 37-48  $\mu\text{m}$ . Przygotowanie popiołu z łusek ryżowych przebiegało następująco:

Etap 1: Łuski ryżowe przemywano wodą wodociągową, a następnie suszono w 40°C w suszarce.

Etap 2: Łuski ryżowe moczo w 0,01 molowym kwasie solnym przez tydzień, a następnie płukano do momentu kiedy przesącz pozostawał klarowny po zadaniu  $\text{AgNO}_3$ . Następnie popiół ponownie suszono w 40 °C.

Etap 3: Łuski ryżowe prażono w piecu, w temperaturze 600°C przez 6 godzin otrzymując czarny popiół, który zmielono otrzymując ziarna o wymiarach w przedziale 37-48  $\mu\text{m}$ .

Etap 4: Czarny popiół ponownie prażono w 600 °C przez 6 godzin do uzyskania koloru białego.

### 2.2. Metody

We wszystkich próbkach stosunek wody do cementu, w tym wody z dyspersji ESA, był stały i wynosił 0,4. Stosunek części stałych w dyspersji SAE do masy cementu [p/c] wynosił 0,1. Stosunek popiołu do cementu [ $m_{\text{RHA}}/m_c$ ] wynosił 2%, 4%, 6%, 8% i 10%. Próbkę wzorcową stanowił zaczyn cementowo - polimerowy, bez dodatku popiołu. Czas wiązania zaczynu cement-ESA oznaczono zgodnie z chińską normą GB/T 1346-2011. Próbkę do badania wytrzymałości na ściskanie przygotowano mieszając najpierw

investigated to evaluate the effect of RHA on the setting and hardening process of styrene-acrylic ester/cement composite pastes [SAE-cement]. The influence of the RHA on the hydration process and hydrates were studied by using isothermal calorimeter and XRD analysis respectively in order to analyze the mechanism of action of RHA in the SAE-cement composites.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Materials used include P-II 52.5R Portland cement, styrene-acrylic ester [SAE] latex, RHA and pure water. The chemical and phase composition of cement are shown in Tables 1 and 2 respectively. The SAE latex had a solid content of 57%, average particle size of about 0.20  $\mu\text{m}$ , pH value ranging from 7.0 to 8.5, viscosity of 300 mPa·s – 750 mPa·s, minimum film forming temperature about 1°C and glass transition temperature about -6°C. The RHA contained about 88% of amorphous  $\text{SiO}_2$  and its particle size was controlled in the range of 37-48  $\mu\text{m}$  by screening. The preparation method for the RHA is listed as follows:

Step 1: Rice husk was washed by tap water and dried at 40°C in an oven.

Step 2: Rice husk was then soaked in 0.01mol/dm<sup>3</sup> hydrochloric acid for a week and then washed until the washing water hasn't shown white turbidity when  $\text{AgNO}_3$  solution was added. Then it was dried at 40°C in an oven again.

Step 3: Rice husk was put into furnace at room temperature and heat up to 600°C. It was heated at 600°C for 6 hours resulting in black ash which was ground to obtain 37-48  $\mu\text{m}$  particle size.

Step 4: Black RHA was again burned at 600°C for 6 hours, until RHA became white.

### 2.2. Methods

For all of the samples the water, including water in the SAE latex, to cement ratio [w/c] was constant equal 0.4 and the SAE solid content to cement ratio [p/c] was equal 0.1. The RHA to cement ratio [ $m_{\text{RHA}}/m_c$ ] was 2%, 4%, 6%, 8% and 10%, respectively. The SAE-cement paste without RHA was chosen as a control.

Setting time of SAE-cement was determined according to the Chinese standard GB/T 1346-2011.

For compressive strength test, first the cement was mixed with RHA, and then the SAE latex and water were added. After slow mixing all the materials for 120 seconds, a break for 15 seconds

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU P-II 52,5R, % MASOWE

CHEMICAL COMPOSITION OF THE P-II 52.5R PORTLAND CEMENT, % BY MASS /

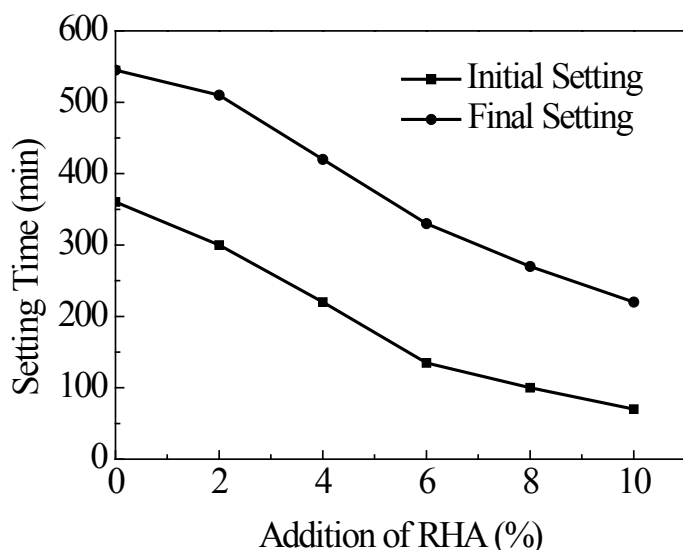
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	f-CaO
62.1	20.7	4.76	3.33	1.20	2.57	0.85	0.33	0.26	0.28

cement z popiołem, a następnie dodano dyspersję ESA i wodę. Wszystkie składniki mieszano powoli przez 120 sekund, po czym następowało 15 sekund przerwy i szybkie mieszanie przez 120 sekund. Formowano próbki w kształcie kostek o wymiarach 20 mm x 20 mm x 20 mm. Wszystkie dojrzewały w formach przez 24 godziny w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 90% ± 5%, po czym próbki rozformowano i dalej dojrzewały w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 90% ± 5%. Ciepło hydratacji zaczynów mierzono za pomocą izotermicznego kalorymetru TAM Air 08. Pomiar trwał 3 dni, a dane rejestrowano co minutę. Do badań składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej pobrano próbki z głębokości większej niż 1 mm od powierzchni stwardniałych próbek, pokruszono i przepłukano alkoholem etylowym. Hydratację zatrzymano umieszczając próbki w łaźni z alkoholem etylowym i w trakcie suszenia alkohol wymieniono trzy razy. Następnie próbki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 45°C aż do uzyskania stałej masy, po czym próbki zmielono. Badanie przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku D/max 2550 z lampą miedziową, monochromatyzatorem grafitowym. Krok pomiarowy wynosił 0,02° a czas zliczania 4 sekundy. Badanie prowadzono w zakresach kątowych 8°–13°, 17°–19° i 31,5°–33,5°. Próbki badano po 1, 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1 Wpływ popiołu z łusek ryżowych na wiązanie i twardnienie

Po dodaniu 10% ESA, czas początku wiązania wydłużył się ze 160 minut do 360 minut, zaś koniec czasu wiązania z 240 minut do 545 minut. Ma to duży wpływ na urabialność mieszanki oraz właściwości twardniejącego zaczynu. Dodatek popiołu z łusek ryżowych wpływa na proces wiązania zaczynu cement-ESA. Na rys. 1 pokazano zależność pomiędzy czasem wiązania a dodatkiem



Rys. 1. Zależność czasu wiązania zaczynu cement-ESA od dodatku popiołu.

Fig. 1. The relationship between the setting time and addition of RHA to SAE-cement.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD FAZOWY CEMENTU PORTLANDZKIEGO P-II 52,5R, % MASOWE  
PHASE COMPOSITION OF THE P-II 52.5R PORTLAND CEMENT, % BY MASS /

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub>
61	13	7	10	4.4

and fast mixing for 120 seconds, 20mm x 20mm x 20mm cube specimens were prepared. All of the specimens were initially cured for 24 hours at 20°C /RH90±5% and then demolded. The specimens were cured at 20°C /RH90±5% all the time before being tested.

The heat evolution during cement hydration was measured with TAM Air 08 isothermal calorimeter. The testing time was as long as 3 days and the data were recorded every minute.

For XRD test, samples were taken at a depth of ≥1 mm from the surfaces of the cured specimens, broken into pieces, and washed with ethyl alcohol. The hydration reaction was stopped by placing in an ethyl alcohol bath, and during this stage the ethyl alcohol was replaced three times. The samples were then vacuum-oven-dried at 45°C until constant mass and then they were ground to powder. The X-ray diffraction analysis was carried out using a Rigaku D/max 2550 X-ray diffractometer with graphite-monochromatized CuK<sub>α</sub> radiation generated at 40 kV and 200 mA. Time-fixed step scanning was conducted with a step length of 0.02° and a settle time of 4 seconds for each step. The step scan was set for the ranges of 8°-13°, 17°-19° and 31.5°-33.5°. The specimens were tested after 1, 6, 12, 24, 48 and 72 hours.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Influence of RHA on the setting and hardening

After 10% SAE was added, the initial and the final setting time of cement was prolonged to 360 and 545 minutes from 160 and 240 minutes, respectively. This will have a serious impact on the workability and performance of material. However, RHA influence situation significantly.

Fig. 1 exhibits the relationship between the setting time and the addition of RHA in SAE-cement. It is clear that the setting time shortens rapidly with the RHA addition increasing to 10%. The more RHA is added, the shorter the initial and final setting time was found. When the content of RHA reaches 10%, the setting time was the shortest, the initial setting time was 90 minutes and the final 220 minutes. Compared to the control, the initial setting time was shortened by 75% and the final by 60%. It can be seen that after adding abundant RHA amount, the SAE-cement sets even faster than the neat Portland cement.

Fig. 2 shows the relationship between the compressive strength and the addition of RHA in SAE-cement. When 10% RHA is added, the compressive strength of the SAE-cement is 177%, 48%, 50%, 47% and 47% higher than the control after 24, 36, 48, 60

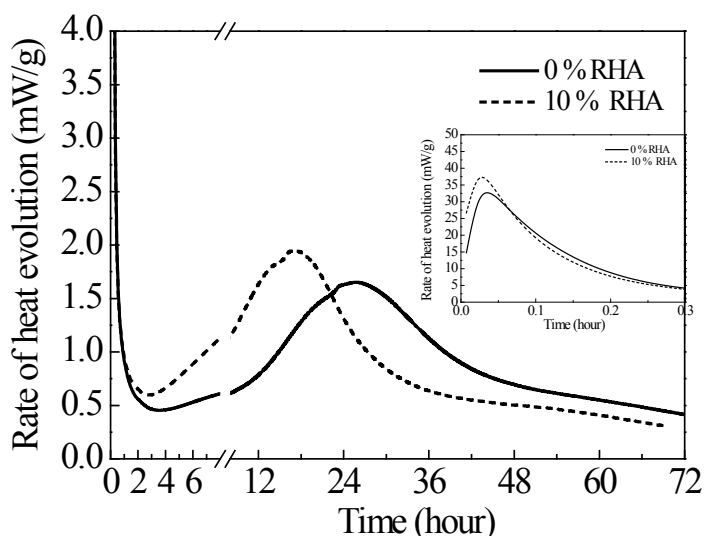
popiołu do zaczynu cement-ESA. Czas wiązania ulega skróceniu wraz ze zwiększającym się dodatkiem popiołu do 10%. Im większy dodatek popiołu, tym szybszy początek i koniec wiązania. Przy 10% dodatku, początek wiązania wynosi 90 minut, a koniec 220 minut. W porównaniu do zaczynu wzorcowego uzyskano skrócenie początku wiązania o 75%, a końca o 60%. Można zauważyć, że po dodaniu dużej ilości popiołu, wiązanie zaczynu cement-ESA zachodzi nawet szybciej niż dla cementu portlandzkiego.

Na rysunku 2 pokazano zależność wytrzymałości na ściskanie od dodatku popiołu w zaczynie cement-ESA. W przypadku 10% dodatku popiołu wytrzymałość na ściskanie zaczynów cement-ESA wzrosła odpowiednio o 177%, 48%, 50%, 47% i 47% w stosunku do zaczynu wzorcowego po 24, 36, 48, 60 i 72 godzinach hydratacji. A więc popiół z łusek ryżowych zwiększa wytrzymałość wczesną, a także proces twardnienia kompozytów cement-SAE.

### 3.2. Wpływ popiołu z łusek ryżowych na proces hydratacji

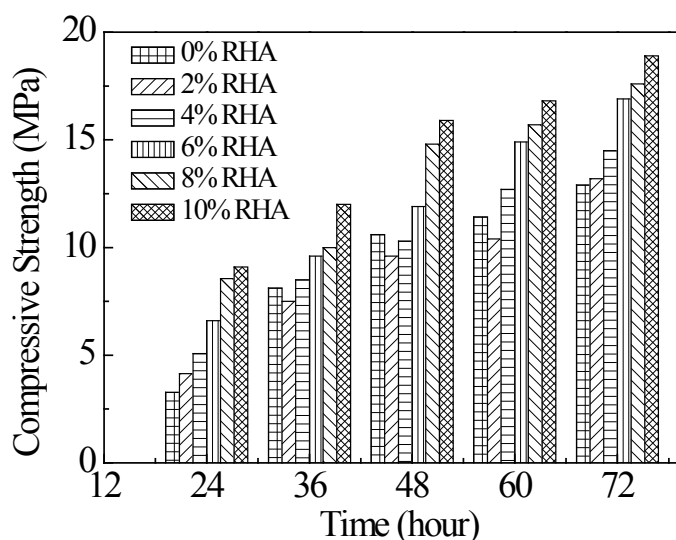
Na rysunku 3 pokazano krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji zaczynów cement-ESA z dodatkiem 10% popiołu i bez dodatku. Dodatek popiołu zwiększa główne maksimum wydzielania ciepła w początkowym okresie hydratacji. Na rysunku 3b widać, że dodatek popiołu skraca okres indukcji zaczynu cement-SAE z 4 godzin do 2 godzin, przesuwa wystąpienie głównego maksimum o około 8 godzin i zwiększa jego temperaturę. Główne maksimum odpowiada okresom przyspieszania i spowolnienia szybkości hydratacji. W tych okresach powstaje faza C-S-H oraz wodorotlenek wapnia, w większości pochodzące z hydrolizy alitu. Szybkość wydzielania ciepła zależy od szybkości hydratacji w tym okresie. Z tego wynika, że popiół z łusek ryżowych przyspiesza hydratację alitu.

Na rysunku 4 pokazano sumaryczne ciepło hydratacji zaczynu cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez dodatku. Zaczyn z 10%



Rys. 3. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji wzorcowego zaczynu cement-ESA oraz zaczynu cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu

Fig. 3. Rate of the heat evolution of SAE-cement hydration with 10% addition and without RHA



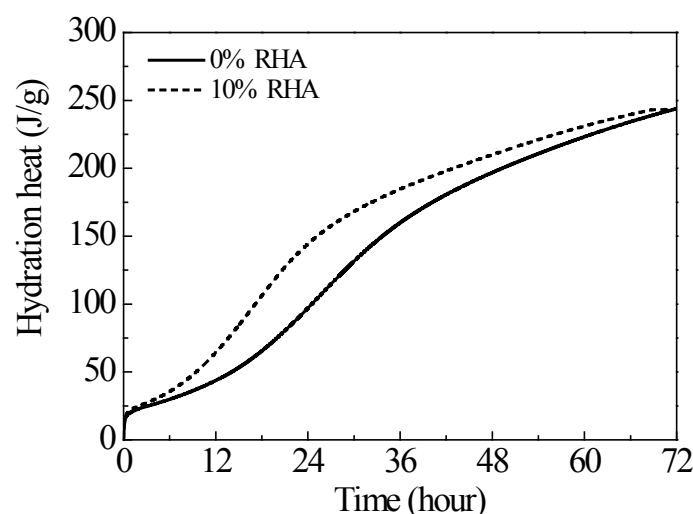
Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie od dodatku popiołu do zaczynu z cement-ESA

Fig. 2. The relationship of compressive strength and addition of RHA in SAE-cement paste

and 72 hours, respectively. It shows that the RHA accelerates the development of the early strength effectively, i.e., it accelerates the hardening of the SAE-cement pastes.

### 3.2. Influence of RHA on the hydration process

Fig. 3 shows the rate of heat evolution of SAE-cement pastes hydrating with 10% addition and without RHA. It was found that the RHA increased the maximum value of the heat evolution rate in the initial period of hydration. Fig. 3 exhibits that RHA is shortening the induction period of SAE-cement hydration from 4 hours to 2 hours, brings the main peak forward by about 8 hours and increases its maximum value. The main peak is corresponding to the accelerating and decelerating periods of cement hydration.



Rys. 4. Sumaryczne ciepło hydratacji zaczynów cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez dodatku.

Fig. 4. Cumulative heat of hydration of the SAE-cement with 10% and without RHA.

dotądkiem popiołu ma większe sumaryczne ciepło hydratacji po 72 godzinach, w porównaniu z próbką wzorcową. Różnica między ciepłem hydratacji zaczynu cement-ESA z popiołem a próbką wzorcową zwiększa się stopniowo w ciągu pierwszych 24 godzin, a w ciągu kolejnych 48 godzin stopniowo maleje. W tablicy 3 pokazano stopień hydratacji cementu w zaczynach cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu oraz bez tego dodatku, który wyliczono na podstawie wzorów [1] i [2] (17):

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_c} \quad [1]$$

$$H_c = 500w(C_3S) + 260w(C_2S) + 866w(C_3A) + 420w(C_4AF) + 624w(SO_3) + 1186w(f-CaO) + 850w(MgO) \quad [2]$$

gdzie:

$\alpha(t)$  – stopień hydratacji w czasie  $t$ ,  $H(t)$  – ciepło hydratacji cementu na jednostkę masy cementu w czasie  $t$ ,  $J/g$ ,  $H_c$  – sumaryczne ciepło hydratacji cementu na jednostkę masy cementu,  $J/g$ ,  $w$  – ułamek masowy fazy lub tlenku w cemencie.

### 3.3. Wpływ popiołu z łusek ryżowych na powstawanie ettringitu

Ettringit, w skrócie AFt, jest krystalicznym produktem hydratacji  $C_3A$  w cemencie portlandzkim i ma duże znaczenie w przebiegu procesu wiązania oraz twardnienia cementu. Wraz z fazą C-S-H oraz wodorotlenkiem wapnia, ettringit buduje mikrostrukturę stwardniałych zaczynów. Im więcej ettringitu powstaje, tym szybciej zachodzi proces twardnienia cementu. Względna intensywność refleksów na dyfraktogramie jest zależna od zawartości tej fazy w próbce. W celu zbadania wpływu PŁR na powstawanie ettringitu, zastosowano oprogramowanie MDI Jade 6.5 do obróbki dyfraktogramów, co obejmowało: określenie odległości międzypłaszczyznowych  $[d]$ , intensywności maksymalnej  $[wysokość\ refleksu - I_{max}]$  i intensywności całkowitej  $[I_{całk}]$  wyrażonej całką z pola powierzchni pod refleksem. Stosunek  $[R]$  zawartości poszczególnych faz w zaczynach cement-ESA z popiołem oraz w zaczynie wzorcowym obliczono zgodnie z równaniem (3).

$$R = I_{całk} (1 + m_{PŁR}/m_c) / (I_{całk})_{wzor} \quad (3)$$

Na rysunku 5 pokazano dyfraktogramy zaczynów cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez tego dodatku, po różnych czasach dojrzewania, w zakresie  $2\theta$  od  $8^\circ$  do  $13^\circ$ . Refleks, który występuje przy  $2\theta$  około  $9,1^\circ$ , odpowiada płaszczyźnie (100) ettringitu [18]. Intensywności tego refleksu, po 1, 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach dojrzewania przedstawiono w tablicy 4. Zawartość ettringitu w zaczynie z popiołem jest zawsze większa niż w zaczynie wzorcowym. Zawartość ettringitu po 1, 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach jest o odpowiednio 53%, 25%, 23%, 20%, 11% i 20% większa niż w zaczynie wzorcowym. Można więc wywnioskować, że popiół z łusek ryżowych przyspiesza powstawanie ettringitu co oznacza, że zwiększa też stopień przereagowania  $C_3A$ . Przyspieszenie tworzenia ettringitu w zaczynie cement-ESA we wczesnym okresie hydratacji może przyczynić się do przyspieszenia jego wiązania i twardnienia.

Tablica 3 / Table 3

STOPIEŃ HYDRATACJI CEMENTU W ZACZYNIU CEMENT-ESA Z 10% DODATKIEM POPIOŁU I BEZ DODATKU, %

HYDRATION DEGREE OF CEMENT IN THE SAE-CEMENT PASTES WITH 10% AND WITHOUT RHA, %

Czas hydratacji, godziny Hydration time, hour	12	24	36	48	60	72
	$m_{PŁR}/m_c$	0	9	21	34	41
$m_{RHA}/m_c$	10%	14	30	39	44	49

In this stage, C-S-H gel and  $Ca(OH)_2$  are being formed, most of which are from alite hydrolysis. The heat evolution rate is governed by the rate of hydration during this period. It shows that the RHA promotes the hydration of alite.

Fig. 4 exhibits the cumulative heat of hydration of the SAE-cement with 10% and without RHA. It was found that the SAE-cement with 10% RHA exhibit higher cumulative heat of hydration comparing to the control sample throughout the first 72 hours. The difference between the hydration heats of the SAE-cement with RHA and the control increases gradually in the first 24 hours and then decreases slowly in the following 48 hours. Table 3 shows the degree of hydration of the cement in SAE-cement pastes with 10% and without RHA, which is calculated based on the formulas [1] and [2] (17):

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_c} \quad [1]$$

$$H_c = 500w(C_3S) + 260w(C_2S) + 866w(C_3A) + 420w(C_4AF) + 624w(SO_3) + 1186w(f-CaO) + 850w(MgO) \quad [2]$$

where

$\alpha(t)$  – the hydration degree at  $t$  time, -

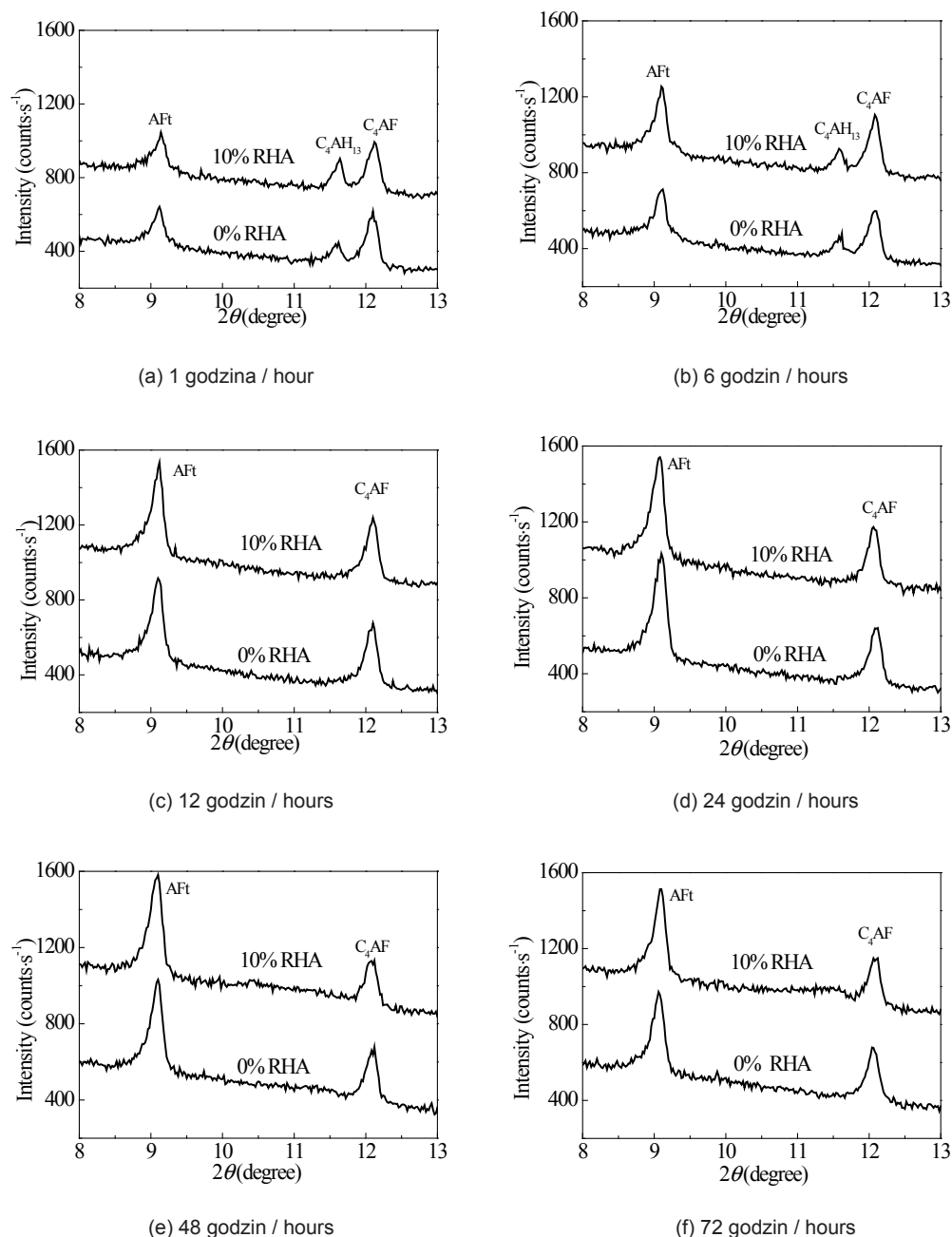
$H(t)$  – the cement hydration heat for unit mass of cement at  $t$  time,  $J/g$ ,

$H_c$  – the complete cement hydration heat for unit mass of cement,  $J/g$ ,

$w$  – the mass fraction of the phase or oxide in cement, -.

### 3.3. Influence of RHA on the formation of AFt

Ettringite, also called AFt, is a crystalline hydrate of  $C_3A$  hydration in Portland cement and is very important for the cement setting and hardening process. Together with  $Ca(OH)_2$  and C-S-H gel, AFt builds the microstructure of hardened paste. The more AFt is being formed, the faster the setting and hardening process of cement develops. The relative intensity of XRD diffraction peak corresponding to a phase, correlates with the content of that phase within material. In order to investigate the influence of RHA on AFt formation, MDI Jade 6.5 software was used to process XRD patterns, what included integrating the diffraction peaks and obtaining the interplanar spacing  $[d]$ , maximum intensity  $[I_{max}]$  and integrated intensity  $[I_{integ}]$ . The ratio  $[R]$  of particular phase content in the SAE-cement paste with RHA and in the control was calculated according to equation (3).



Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynów cement-ESA z 10% z dodatkiem popiołu i bez dodatku po różnych czasach dojrzewania, w zakresie od 8° do 13° 2θ.

Fig. 5. XRD patterns of SAE-cement pastes with 10% and without RHA, cured different times, recorded at 2θ range of 8°-13°.

### 3.4. Wpływ popiołu z łusek ryżowych na powstawanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i hydratację alitu

Wodorotlenek wapnia jest ważnym produktem hydrolizy alitu, który już we wczesnym etapie hydratacji cementu portlandzkiego wraz z innymi hydratami tworzy mikrostrukturę zaczynu cementowego, a tym samym wpływa na procesy wiązania i twardnienia cementu. Zawartość wodorotlenku wapnia może również być miarą postępu hydratacji cementu. Na rysunku 6 pokazano dyfraktogramy zaczynów cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez tego dodatku, po różnych okresach dojrzewania. Refleks odpowiadający płaszczyźnie (001) portlandytu przypada przy około 18° kąta 2θ (18). Intensywności tego refleksu pokazano w tabelcy 5. Ilość portlandytu w zaczynie cement-ESA z 10 % dodatku RHA jest zawsze

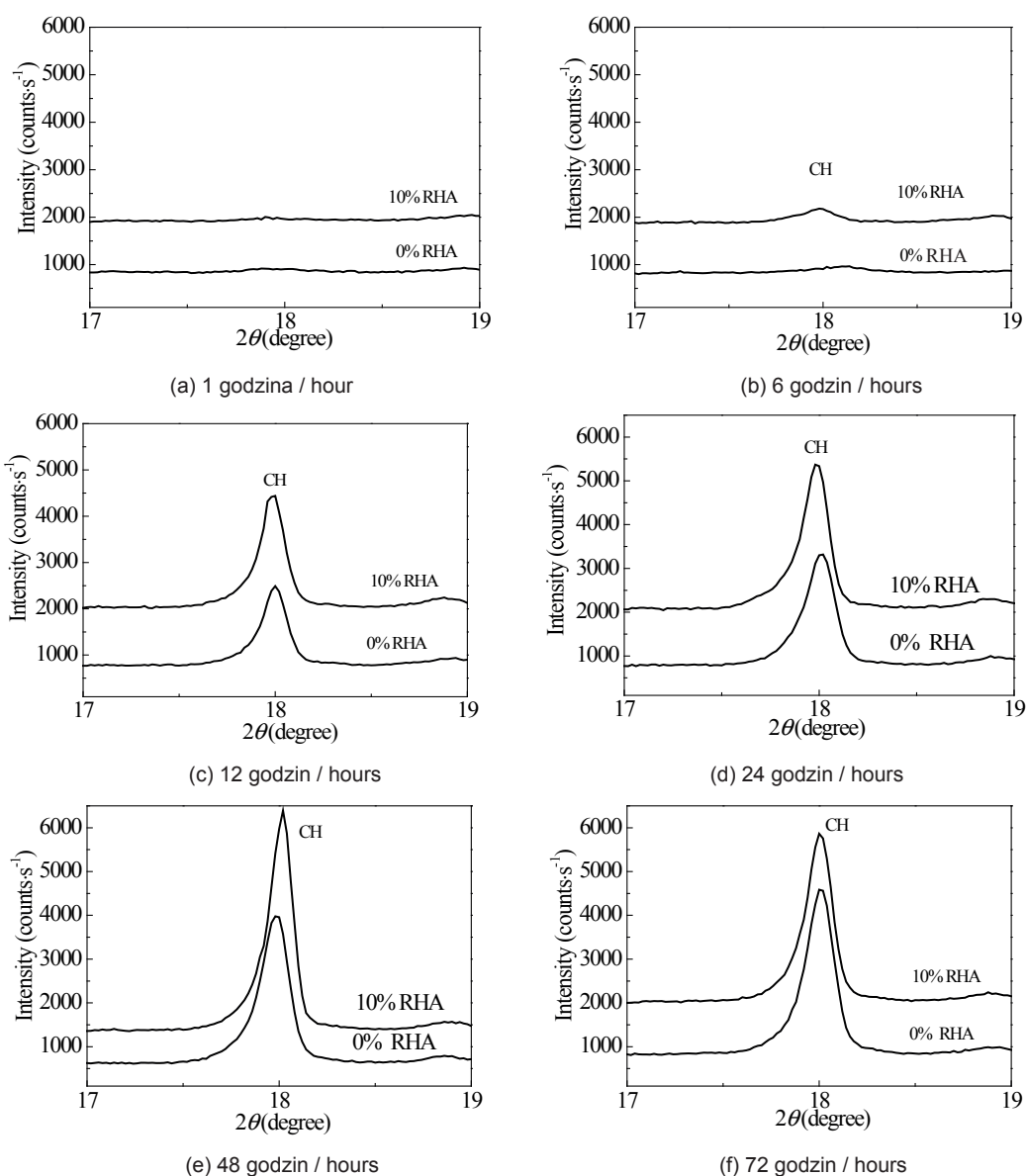
$$R = I_{\text{całk}} (1 + m_{\text{PLR}}/m_{\text{c}}) / (I_{\text{całk}})_{\text{wzor}} \quad (3)$$

Fig. 5 shows the XRD patterns of SAE-cement pastes with 10% and without RHA cured for different ages at 2θ range of 8-13°. The peak that appears at 2θ value around 9.1° corresponds to AFt (100) lattice plane [18]. The integrated intensities of this peak are listed in Table 4 for the pastes after 1, 6, 12, 24, 48 and 72 hours of curing. It is seen that the content of AFt in the SAE-cement with 10% RHA is always higher than that in the control. The amount of AFt is 53%, 25%, 23%, 20%, 11% and 20% higher than that in the control after 1, 6, 12, 24, 48 and 72 hours, respectively. So it can be concluded that the RHA promotes the formation of AFt, and thus RHA promotes the hydration of  $\text{C}_3\text{A}$ . The acceleration of AFt formation in the SAE-cement in the early period may contribute to accelerating its setting and hardening.

Tablica 4 / Table 4

INTENSYWNOŚCI REFLEKSU ETTRINGITU W ZACZYNACH CEMENT-ESA Z 10% DODATKIEM POPIOŁU I BEZ DODATKU  
 INTENSITIES OF XRD PEAK OF AFt IN THE SAE-CEMENT PASTES WITH 10% AND WITHOUT RHA

Czas dojrzewania, godziny Curing time, hour	$m_{PLR}/m_c$ $m_{RHA}/m_c, \%$	$d, \text{Å}$	$I_{\max}$ , zliczenia / counts	$I_{\text{calc}}$ , zliczenia / $I_{\text{integ}}$ , counts	$R$
1	0	9.689	866	11118	1.00
	10	9.688	1187	15441	1.53
6	0	9.691	1064	15339	1.00
	10	9.709	1392	17498	1.25
12	0	9.709	1800	23621	1.00
	10	9.690	2015	26413	1.23
24	0	9.710	2180	26540	1.00
	10	9.732	2149	28918	1.20
48	0	9.752	1947	25356	1.00
	10	9.731	2092	25618	1.11
72	0	9.711	1711	22314	1.00
	10	9.712	2007	24305	1.20



Rys. 6. Dyfraktogramy zaczynów cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez tego dodatku, w zakresie od 17° do 19° kąta 2θ, po różnych czasach hydratacji.

Fig. 6. XRD patterns of SAE-cement pastes with 10% and without RHA after different periods of curing, recorded at 2θ range of 17-19°

Tablica 5 /Table 5

INTENSYWNOŚCI REFLEKSÓW PORTLANDYTU W ZACZYNACH CEMENT-ESA, Z 10% DODATKIEM POPIOŁU I BEZ DODATKU  
 INTENSITIES OF XRD PEAK OF PORTLANDITE IN THE SAE-CEMENT PASTES WITH 10% AND WITHOUT RHA /

Czas dojrzewania, godziny Curing time, hour	$m_{PLR}/m_c$ $m_{RHA}/m_c, \%$	$d, \text{Å}$	$I_{max}$ zliczenia / counts	$I_{całk}$ zliczenia / $I_{integ}$ counts	R
1	0	4.926	308	5152	1.00
	10	4.921	220	4630	0.99
6	0	4.917	807	13844	1.00
	10	4.929	1118	16917	1.34
12	0	4.924	6828	65615	1.00
	10	4.929	11056	93621	1.60
24	0	4.919	10054	108237	1.00
	10	4.929	13077	130457	1.33
48	0	4.929	13358	141713	1.00
	10	4.919	20000	175531	1.36
72	0	4.924	14986	158256	1.00
	10	4.924	14285	146981	1.06

większa niż w próbce kontrolnej, za wyjątkiem pierwszej godziny hydratacji. Intensywność refleksu (001) portlandytu w zaczynach zawierających popiół po 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach hydratacji jest większa odpowiednio o 34%, 60%, 33%, 36% i 6% niż dla zaczynu wzorcowego. Można więc uznać, że popiół z łusek ryżowych zwiększa ilość powstającego wodorotlenku wapnia, a zatem przyspiesza hydrolizę alitu.

W celu oceny wpływu popiołu z łusek ryżowych na hydratację alitu, zbadano rentgenograficznie zaczyny z cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez tego dodatku w zakresie od 31,5° do 33,5° kąta 2θ [rysunek 7]. Maksimum refleksu przypada przy około 32,2° kąta 2θ, co odpowiada płaszczyźnie (220) alitu (18). Intensywności tego refleksu po 1, 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach dojrzewania pokazano w tablicy 6. Zawartość alitu w zaczynie z 10% popiołu jest mniejsza niż w zaczynie wzorcowym. Potwierdza to, że popiół z łusek ryżowych może przyspieszyć hydratację alitu w zaczynach z cement-ESA.

Z danych na rysunku 6e i 6f oraz wartości  $I_{integ}$  z tablicy 5, można wnioskować, że dla zaczynu cement-SAE z 10% dodatkiem popiołu zawartość portlandytu po 72 godzinach jest mniejsza niż po 48 godzinach. Ma na to wpływ RHA, który zawiera dużą ilość drobnego, bezpostaciowego SiO<sub>2</sub>. Literatura (19-21) podaje, że taki SiO<sub>2</sub> ma dużą aktywność pucolanową i może reagować z Ca(OH)<sub>2</sub> tworząc żel C-S-H. Zatem mniejsza zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> po 72 godzinach, w porównaniu do tej po 48 godzinach, dla zaczynu z cement-ESA z 10% dodatkiem RHA wykazuje, że wodorotlenek wapnia powstały jako produkt hydrolizy alitu przereagował częściowo z krzemionką pochodzącą z popiołu. We wcześniejszych etapach hydratacji szybkość reakcji pucolanowej z Ca(OH)<sub>2</sub> jest znacznie wolniejsza niż jego powstawanie.

### 3.4. Influence of RHA on the formation of Ca(OH)<sub>2</sub> and alite hydration

Ca(OH)<sub>2</sub> is an important hydrate from C<sub>3</sub>S hydrolysis in the early hydration stage of Portland cement. It will combine with the other hydrates and form the microstructure of cement paste, and thus influence cement setting and hardening process. The content of Ca(OH)<sub>2</sub> can also reflect the hydration degree of cement as well. Fig. 6 shows the XRD patterns of SAE-cement pastes with 10% and without RHA cured for different periods of time recorded at 2θ range of 17°-19°. The peak at 2θ value around 18° corresponds to (001) lattice plane of portlandite (18), and the integrated results for this peak are listed in Table 5. It can be seen that the content of portlandite in the SAE-cement paste with 10% RHA is always

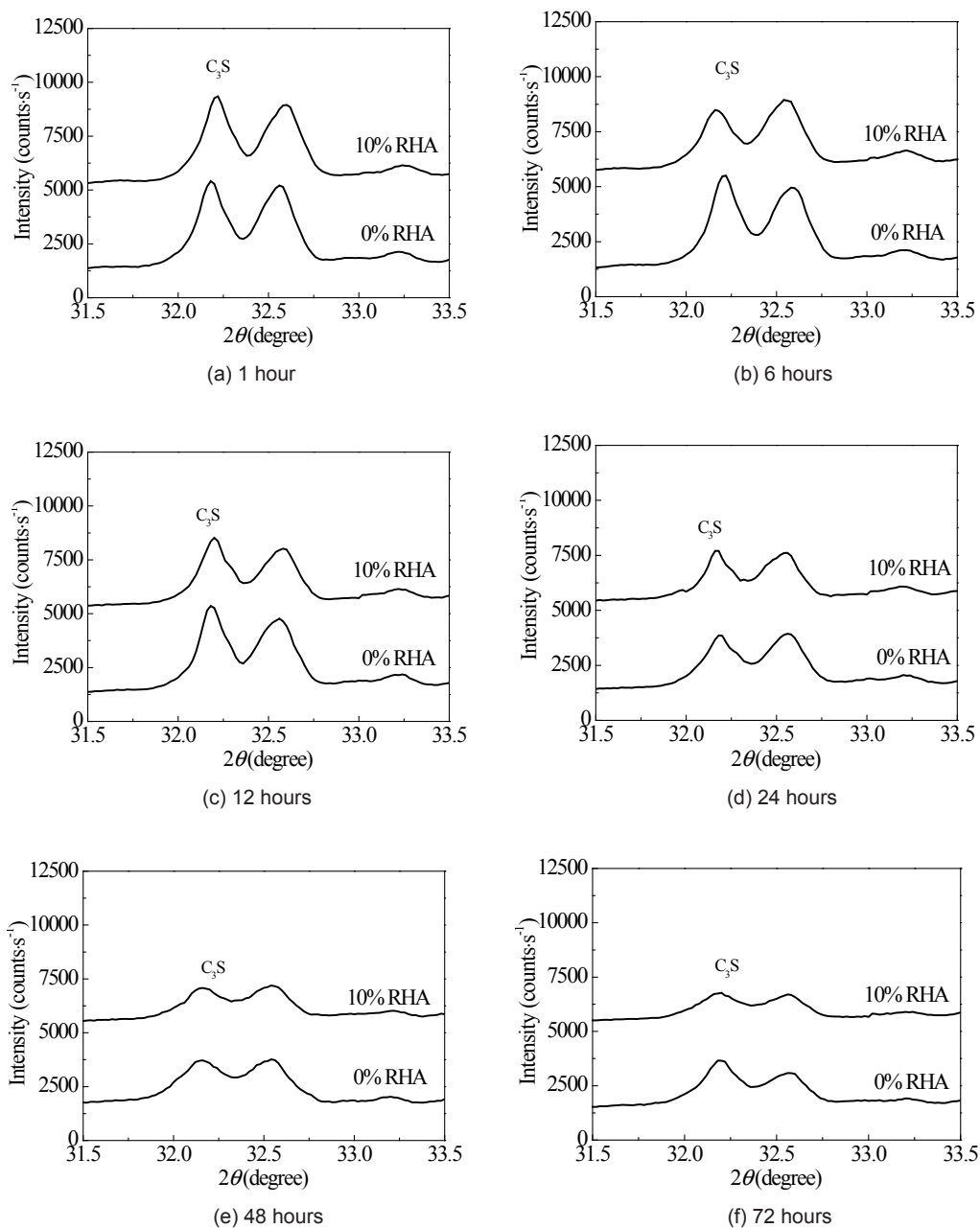
Tablica 6 /Table 6

INTENSYWNOŚCI REFLEKSÓW ALITU W KOMPOZYTACH CEMENT-SAE Z 10% DODATKIEM POPIOŁU I BEZ DODATKU

INTENSITY OF XRD PEAK OF ALITE IN THE SAE-CEMENT PASTES WITH 10% AND WITHOUT RHA

Curing time, hour	$M_{RHA}/m_c, \%$	$D, \text{Å}$	$I_{max}$ counts	$I_{integ}$ counts	R, -
1	0	2.779	16866	351812	1.00
	10	2.776	16407	319829	1.00
6	0	2.781	14254	327185	1.00
	10	2.779	12224	275053	0.92
12	0	2.779	11839	288486	1.00
	10	2.778	10180	239872	0.91
24	0	2.779	8911	249787	1.00
	10	2.781	8707	211087	0.93
48	0	2.781	6675	228678	1.00
	10	2.779	5546	185501	0.89
72	0	2.779	5973	182942	1.00
	10	2.778	5366	146354	0.88





Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów cement-ESA z 10% dodatkiem popiołu i bez tego dodatku, w zakresie od 31,5° do 33,5° kąta  $2\theta$ , po różnych czasach hydratacji.

Fig. 7. XRD patterns of SAE-cement pastes with 10% and without RHA cured different times, at  $2\theta$  range of 31.5°-33.5°

## Podsumowanie

Popiół z łusek ryżowych jest dobrym oraz ekonomicznym dodatkiem przyspieszającym wiązanie i twardnienie zaczynów z cement-ESA. Dodatek popiołu powoduje skrócenie początku i końca wiązania. Zależnie od dodatku popiołu czas wiązania zaczynu z polimerem może być nawet krótszy niż czas wiązania zaczynu cementowego bez dodatku polimeru. Dodatkowo popiół z łusek ryżowych zwiększa wytrzymałość wczesną. Badania kalorymetryczne wykazały, że popiół z łusek ryżowych przyspiesza hydratację cementu w zaczynie z estrem styrenowo-akrylowym: znacznie skraca okres indukcji, zwiększa intensywność wydzielania ciepła hydratacji oraz stopień przereagowania cementu. Badania składu fazowego zaczynu wykazują, że na początku hydratacji

jest wyższa niż w kontrolnym, z wyjątkiem czasu kurzenia 1 godzinę. Intensywność (001) peaku dla portlanditu w RHA-bearingowym zaczynie po 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach jest wyższa o 34%, 60%, 33%, 36% i 6% odpowiednio niż dla kontrolnego zaczynu. Można więc stwierdzić, że RHA może promować tworzenie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i tym samym prawdopodobnie hydratację  $\text{C}_3\text{S}$ .

Aby ocenić wpływ RHA na hydratację  $\text{C}_3\text{S}$ , dyfraktogramy dla zaczynów cement-ESA z 10% i bez RHA zarejestrowano w zakresie  $2\theta$  od 31,5° do 33,5° [Fig. 7]. Peak pojawiający się przy  $2\theta$  około 32,2° odpowiada płaszczyźnie (220) sieci krystalicznej alitu (18). Wyniki zintegrowane dla próbek po 1, 6, 12, 24, 48 i 72 godzinach kurzenia są podane w Tabeli 6. Wyniki zintegrowane wykazują, że ilość  $\text{C}_3\text{S}$  w zaczynie

[do 72 godzin] popiół z łusek ryżowych przyspiesza hydratację glinianu trójwapieniowego oraz alitu, co powoduje powstawanie większych ilości ettringitu, fazy C-S-H oraz wodorotlenku wapnia. Popiół z łusek ryżowych ma dużą zawartość aktywnej krzemionki i może w zaczynie z cement-SAE reagować z wodorotlenkiem wapnia z utworzeniem żelu C-S-H.

## Podziękowania

Autorzy doceniają wsparcie finansowe udzielone przez Chińską Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych [51572196, 51872203 i 51202162] oraz chińsko-niemieckie Centrum Promocji Badań [GZ1290].

## Literatura / References

1. K. Jung, I. Roh, S. Chang, Evaluation of mechanical properties of polymer concretes for the rapid repair of runways, *Compos. Pt. B Eng.*, **58**, 352-360 (2014).
2. T. Wang, J. Li, Application technology of polymer cement waterproof coating, *Leading Technology*, **1**, 70-74 (2014).
3. H. Zhu, P. Wang, G. Zhang, Research progress of the mechanism and prevention of efflorescence on Portland cement-based decorative mortar, *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, **12**, 2508-2513 (2013).
4. G. Wu, J. Hu, J. Yan, Application of polymer modified cement concrete pavement in wuguan express way, *China Highway*, **2**, 117-119 (2013).
5. R. Wang, P. Wang, Effect of styrene-butadiene rubber latex/powder on cement hydrates, *J. Chin. Chem. Soc.*, **36**, 912-926 (2008).
6. Y. Mei, Z. Li, P. Wang, Effect and mechanism of styrene-butadiene rubber latex on the long term shrinking performance of mortar, *J. of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, **31**, 142-146 (2009).
7. R. Wang, P. Wang, Physical properties of SBR latex-modified mortar under different curing conditions, *J. Chin. Chem. Soc.*, **37**, 2118-2123 (2009).
8. J. Thamboo, M. Dhanasekar, C. Yan, Flexural and shear bond characteristics of thin layer polymer cement mortared concrete masonry, *Constr. Build. Mater.*, **46**, 104-113 (2013).
9. H. Hussain, G. Liu, Y. Yong, Mental study to investigate mechanical properties of new material polyurethane-cement composite (PUC), *Constr. Build. Mater.*, **50**, 200-208 (2014).
10. J. Zhang, Study on compatibility between cement and liquid accelerator in shotcrete, *Tunnel Construction*, **30**, 6-8 (2010).
11. Y. Chen, Harm and prevention of chloride ion in concrete, *Technological Pioneers*, **7**, 150 (2014).
12. D. Dong, Z. Liu, Y. Liu, Research progress on theory of "sulfate salt weathering on concrete", *J. Chin. Chem. Soc.*, **40**, 175-185 (2012).
13. Y. Wang, Y. Ye, X. Zhong, et al, Application and research status of new type concrete early strength agent, *Sichuan Architecture*, **25**, 105-106 (2005).
14. A. Muthadhi, R. AnithaR, S. Kothandaraman, Rice husk ash-properties and its uses: a review, *Journal of the Institution of Engineers, India, Civil Engineering Division*, **88**, 50-56 (2007).
15. C. Zhang, Z. Lou, Research status of rice husk and rice husk ash cement concrete, *Shanxi Agricultural Sciences*, **6**, 124-126 (2010).
16. H. Hu, C. Zhang, Study on the mixing properties of rice husk ash cement, *China Concrete and Cement Products*, **6**, 7 (1990).

-cement with 10% RHA is lower than that in the control. It confirms that RHA can accelerate the hydration of alite in the SAE-cement.

From data in Figs. 6e and 6f and relative  $I_{\text{integ}}$  in Table 5, it can be seen that the portlandite content after 72 hours is lower than that after 48 hours for the SAE-cement with 10% RHA. It is because the RHA contains large amount of fine amorphous  $\text{SiO}_2$  and has high pozzolanic activity. Literature (19-21) indicate that this kind of  $\text{SiO}_2$  is of high pozzolanic activity and can react with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with the C-S-H gel formation. Therefore, the lower  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content after 72 hours compared to that after 48 hours for the SAE-cement paste with 10% RHA is because  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formed as a result of  $\text{C}_3\text{S}$  hydration was consumed by the pozzolanic reaction with  $\text{SiO}_2$  originating from the RHA. Whereas, in the earlier stages of hydration, the consumption rate of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  by this reaction is much slower than its formation.

## 4. Conclusions

RHA is an economical and effective material to accelerate the setting and hardening process of SAE-cement composites. It makes the setting time of the SAE-cement as short as or even shorter if necessary than common Portland cement and enhances the early strength markedly. Isothermal calorimetric analysis shows that the RHA accelerates the hydration of SAE-cement: it significantly shortens the induction period of the SAE-cement hydration, increases the hydration heat evolution rate and hydration degree. Investigations on the hydrates indicate that the RHA promotes the hydration of  $\text{C}_3\text{A}$  and  $\text{C}_3\text{S}$  and thus the formation of Aft, C-S-H and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . RHA is a kind of active silica and can react with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the SAE-cement to produce C-S-H phase.

## Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support by the National Natural Science Foundation of China [51572196, 51872203 and 51202162] and Sino-German Center for Research Promotion [GZ1290].

17. P. Wang, S. Feng, X. Liu, Research approaches of cement hydration degree and their development, *J. Build. Mater.*, **8**, 646-651 (2005).
18. N. Yang, W. Yue, Handbook of a collection of illustrative plates of inorganic nonmetal materials, Wuhan University of Technology Publishing Company, Wuhan (2000).
19. H. Ba, Q. Feng, Hydration reaction between  $C_3S$  and fly ash, silica fume, nano- $SiO_2$  and microstructure of hydrated pastes, *J. Chin. Chem. Soc.*, **30**, 780-784 (2002).
20. M. Zhang, J. Islam, Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag, *Constr. Build. Mater.*, **29**, 573-580 (2012).
21. J. Fan, Z. Sun, R. Chen, et al, Study on mechanism of Portland cement performance as NA affected, *Journal of Guangxi University: Nat Sci ED*, **34**, 158-163 (2009).