

Mechaniczne właściwości i mikrostruktura zapraw z wieloskładnikowego cementu, poddanego korozji siarczanowej

Mechanical properties and microstructure of cement multicomponent systems containing pozzolan materials under sulfate attack

Selahattin Güzelkücü¹, İlhami Demir², Özer Sevim², İlker Kalkan^{2*}

¹Department of Construction, Kırşehir Vocational School of Technical Sciences, Kırşehir Ahi Evran University, Kırşehir 40100, Turkey

²Department of Civil Engineering, Kırıkkale University, Kırıkkale 71451, Turkey

*Corresponding author: İlker Kalkan: ilkerkalkan@kku.edu.tr

Streszczenie

Siarczany należą do agresywnych związków chemicznych, których oddziaływanie na betony cementowe może prowadzić do ich zniszczenia. Przeprowadzone badania dotyczą wpływu siarczanów na mikrostrukturę zapraw z wieloskładnikowych cementów. W tym celu przygotowane próbki z tych cementów, które zawierały mieszaninę dodatków mineralnych o własnościach pucolanowych złożonych z popiołu lotnego, dennego popiołu i żużla granulowanego, w sumarycznej ilości 20%. Przygotowano także próbkę porównawczą, bez dodatków mineralnych. Przygotowane próbki poddano działaniu 10% roztworu siarczanu sodu przez 2, 7, 28, 90 i 360 dni, a dla porównania przechowywano je także w wodzie wodociągowej. Mikrostrukturę tak przechowywanych próbek badano pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Uzyskane wyniki wykazały, że wzrost czasu dojrzewania próbek powoduje wzrost zawartości C-S-H. Stwierdzono także powstawanie ettringitu w próbkach przechowywanych w roztworze siarczanu sodu.

Słowa kluczowe: korozja siarczanowa, popiół lotny, denny popiół, granulowany żużel wielkopiecowy

Summary

Sulfates are a significant chemical components that may lead to failures of cement concrete composites. The present study is dedicated to analyzing the effects of sulfate on the microstructure of cement composite mortars. For this purpose, cementing composite specimens were prepared with 20% pozzolan mixture [fly ash + granulated blastfurnace slag + bottom ash] by mass of cement, together with the reference additive-free specimen of cement concrete, without any mineral admixtures. These cementing composite mortar specimens were then treated for 2, 7, 28, 90, and 360 days in tap water and 10% sodium sulfate solution. The microstructure of the additive-free mortar and composite cement mortar, partially replaced with 20% pozzolan, was then investigated using a scanning electron microscope. The results showed that increasing curing time also increases the formation of C-S-H [calcium silicate hydrate] gel in the cement mortar, when the microstructural changes in the cement are explored in detail. Ettringite formation [$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$] in the specimens cured in 10% Na_2SO_4 was also noticed, in the present experiments.

Keywords: Sulfate effect, fly ash, bottom ash, granulated blast-furnace slag, microstructure

1. Wprowadzenie

Zdolność materiałów konstrukcyjnych oraz budowli do wypełniania założonych funkcji przez cały okres eksploatacji, określa się mianem trwałości. Cały szereg wewnętrznych i zewnętrznych czynników powoduje uszkodzenia elementów z betonu oraz z żelbetu. Do

1. Introduction

The ability of construction materials and the structures to fulfill their intended use throughout their service life, is referred to as durability. Several internal and external factors cause failures in the concrete and reinforced-concrete elements. Among the external

czynników zewnętrznych należą: korozja siarczanowa zamrażanie i rozmrażanie, karbonatyzacja, korozja kwasowa i wpływ różnych soli. Natomiast reakcja wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem, opóźnione powstawanie ettringitu oraz wpływ różnic właściwości cieplnych kruszyw i matrycy cementowej, należą do czynników wewnętrznych (1).

Projektanci stosują klasy betonu przekraczające potrzebną wytrzymałość, wyznaczoną w projekcie, natomiast oczekuje się, że beton wykaże wystarczającą wytrzymałość w przypadku poddania działaniom fizycznym i chemicznym, w trakcie jego eksploatacji. A co najważniejsze oczekuje się, że konstrukcje betonowe wykażą znaczną trwałość (2, 3). Naturalne i sztuczne pucolany, są stosowane powszechnie w produkcji betonu o dużej wytrzymałości, właśnie w celu poprawy trwałości tego podstawowego materiału budowlanego, lecz także w celu wykorzystania surowców odpadowych (4-7). Popiół lotny, granulowany żużel wielkopiecowy i popiół denny należą do powszechnie stosowanych materiałów o właściwościach pucolanowych. Te sztuczne pucolany odgrywają także dużą rolę w zabezpieczeniu zapasów surowców nieodnawialnych, a także ochrony środowiska, a równocześnie zmniejszają koszty (8). Te dodatki mineralne o właściwościach pucolanowych, mają równocześnie wpływ na szereg właściwości świeżego i stwardniałego betonu, w zależności od ilości i rodzaju dodatku (9, 10).

Dodatek popiołu lotnego do betonu wpływa na strukturę porowatość, która należy do najważniejszych czynników oddziałujących na właściwości stwardniałego betonu (11). Stwierdzono jednak, że rosnący dodatek popiołu lotnego i malejąca zawartość cementu, zmniejsza wytrzymałość na zginanie i ściskanie betonu (12-15). Natomiast panuje powszechna opinia, że dodatek granulowanego żużla wielkopiecowego poprawia mechaniczne właściwości betonu (16-19). Z kolei stwierdzono, że popiół denny zastępujący kruszywo i cement, polepsza szereg właściwości betonu (20-23).

Do najważniejszych czynników powodujących zniszczenie betonu, w wyniku złożonych reakcji składników matrycy cementowej z roztworami siarczanów, należą rozszerzalność i powstawanie pęknięć. Dodatek azotanu litu (24), a także innych soli litu (25, 26) i proszku perlitowego (27), do zaprawy należą do metod stosowanych w celu zmniejszenia ekspansji, niezależnie od zawartości alkaliów w cemencie. Stosowanie niektórych dodatków pucolanowych jest inną metodą, która może ograniczyć te niszczące procesy. Dodatek pucolany, zastępującej część cementu, zmniejsza zawartość C_3A w matrycy cementowej i powoduje powstawanie nowych produktów hydratacji, które wypełniają pory (3). Panuje zgodna opinia w publikowanych pracach, że ettringit powoduje ekspansję w przypadku korozji siarczanowej. Stwierdzono także, że stwardniały zaczyn cementowy ulega degradacji w wyniku powstawania gipsu, który zmniejsza twardość i wytrzymałość, po czym następuje ekspansja i zniszczenie (26, 28). Jeżeli roztwór wnika do stwardniałego betonu zawiera siarczany sodu i magnezu, Na_2SO_4 lub $MgSO_4$, powstaje gips, jako wynik reakcji tych siarczanów z wodorotlenkiem wapnia. Równocześnie zachodzą reakcje monosiarczanu, zawartego w stwardniałym zaczynie cementowym, z gipsem powstałym

factors are the sulfate attack, freeze-thaw, carbonization, acid, salt attack. On the other hand, the alkali-aggregate reaction, delayed ettringite formation and differences between the thermal properties of aggregate and cement, are some of the internal factors (1).

The design engineers aim at using concrete grades exceeding the necessary strength values determined in the design, while concrete is also expected to maintain sufficient strength if exposed to physical and chemical effects, during its service life. More importantly, the concrete structures are expected to offer significant durability (2,3). Natural and artificial pozzolans, commonly used in high-strength concrete production, are added to the concrete mixes to improve the durability properties of concrete and to reuse waste products (4-7). Fly ash, granulated blastfurnace slag, and bottom ash, are the most widely used pozzolans. Artificial pozzolans play a role in the protection of resources and the environment while reducing costs (8). Mineral additives [pozzolans] might have an effect on some properties of hardened and fresh concrete, based on the quantity and type of materials (9,10).

The use of fly ash in concrete affects the porosity structure, which is one of the most important factors, acting on the properties of hardened cement paste (11). However, the use of the increasing addition of fly ash and therefore decreasing the content of cement, was found to decrease the flexural strength and compressive strength of concrete (12-15). The use of granulated blastfurnace slag in concrete is gaining widespread recognition and the granulated blastfurnace slag was found to improve the mechanical properties of concrete (16-19). Bottom ash is gaining widespread recognition as a substitute for aggregate and cement, to improve several properties of concrete (20-23).

The volumetric expansion and crack formation are among the most important factors playing a role in the deterioration of concrete, due to the complex reactions between cement components and the sulfate solutions. The addition of lithium nitrate (24), other lithium additives (25, 26), and the perlite powder (27) to mortar mixes, are among the methods used for decreasing this expansion, independently from the alkali content of cement. The use of suitable pozzolanic additives is another measure that was suggested to eliminate such degrading effects. The use of pozzolan as a partial substitution of cement reduces the content of tricalcium aluminate [C_3A] available in the cement matrix and leads to the formation of new hydration products, which fill the pores (3). There is an agreement in the literature that the ettringite causes the expansion, associated with the sulfate attack. Also, the hardened cement paste was reported to be degraded by gypsum formation, which reduces hardness and strength, followed by expansion and failure (26,28). When the solution containing sulfates such as Na_2SO_4 or $MgSO_4$, is permeating into hardened concrete, gypsum forms as a result of the reaction with calcium hydroxide. Then, the reaction of the mono-sulfate [C_4ASH_{12}], available in the hardened cement matrix, with gypsum formed under the effect of sulfates, leads to the formation of ettringite [$C_6AS_3H_{32}$]. The formation of ettringite crystals in hardened concrete leads to extensive expansion, which translates into cracking and crumbling of concrete (3).

w wyniku oddziaływania siarczanów, związane z powstawaniem ettringitu. Powstawanie kryształów ettringitu w stwardniałym betonie powoduje ekspansję, związaną z powstawaniem rys i rozpadem betonu (3).

Niniejsza praca wykorzystuje badania mikrostruktury zaprawy, z cementu częściowo zastąpionego przez mieszaninę pucolan, do wyjaśnienia wpływu jej dojrzewania przez 2,7,28,90 i 360 dni w roztworze siarczanów oraz porównawczo w wodzie wodociągowej.

2. Program doświadczeń

2.1. Materiały

W doświadczeniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, spełniający wymagania normy EN-197-1 (29), piasek zgodny z normą EN-196-1 (30), popiół lotny, popiół denny i granulowany żużel wielkopieczowy. Skład chemiczny i właściwości cementu podano w tablicy 1.

2.1.1. Popiół lotny

Popiół lotny [FA] pochodził z elektrowni Çatalağzı, o powierzchni właściwej 2200 cm²/g według Blaine'a. Analizę chemiczną podano w tablicy 2.

2.1.2. Granulowany żużel wielkopieczowy

Żużel otrzymano z huty Ereğli Iron and Steel Manufacturing Plant. Zmieszano go do powierzchni właściwej 3750 cm²/g, według Blaine'a. Chemiczna analiza żużla wielkopieczowego [GŻW] stosowanego w badaniach podano w tablicy 2.

2.1.3. Popiół denny

Popiół denny [PD] otrzymano z elektrowni Çatalağzı. Został on wyprażony w celu zmniejszenia zawartości węgla i zmieszany do powierzchni 4350 cm²/g, za pomocą młynka kołowego. Jego analizę chemiczną podano w tablicy 2.

2.1.4. Ciecze, w których dojrzewały próbki zapraw

W doświadczeniach stosowano wodę wodociągową i roztwór zawierający 100 g Na₂SO₄/dm³. Roztwór przygotowano zgodnie z normą ASTM C1012 (31).

2.2. Metody

2.2.1. Przygotowanie próbek

Próbki przygotowano zgodnie z normami EN 196-1 (30) i ASTM C1012 (31). Cementy wieloskładnikowe otrzymano zastępując 20% cementu przez mieszaną pucolanę, złożoną z takich samych ilości FA+PD+GŻW. Składy badanych zapraw podano w tablicy 3.

2.2.2. Badania mikrostruktury

Próbki uzyskane z różnych cementów wieloskładnikowych przygotowano do badań mikrostruktury. Wybierano próbki o najbardziej

This study aims to explore the microstructure of pozzolan substituted composite cement mortars under the effect of tap water curing and sulfate curing for the times of 2, 7, 28, 90, and 360 days and to present the microstructure formed in concrete, after curing comparatively.

2. Experimental program

2.1. Materials

Ordinary Portland cement [OPC] CEM I 42.5 R which complies with EN 197-1 (29) standard, standard sand mentioned in the EN 196-1 standard (30), fly ash, bottom ash, and granulated blastfurnace slag, were used in this study. Chemical composition and physical properties of used cement are shown in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

CHEMICZNE I FIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU

CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENT

Skład chemiczny / Chemical composition	
Straty prażenia / Loss on Ignition %	1.98
CaO, %	66.04
SiO ₂ , %	13.01
Al ₂ O ₃ , %	3.47
Fe ₂ O ₃ , %	7.60
MgO, %	1.23
Na ₂ O, %	0.27
K ₂ O, %	0.93
SO ₃ , %	4.6
Właściwości fizyczne / Physical properties	
Powierzchnia właściwa / Specific Surface, cm ² /g	3400
Specific gravity / Ciężar właściwy g/cm ³	3,18

2.1.1. Fly ash

Obtained from Çatalağzı Thermal Plant, fly ash [FA] has 2200 cm²/g Blaine's fineness, was used in this study. Chemical analysis of the fly ash is given in Table 2.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY PD, GŻW I FA

CHEMICAL COMPOSITION OF BA, GBFS AND FA

Składnik Compound	PD BA	GŻW GBFS	FA
SiO ₂	49.21	40.81	53.45
Al ₂ O ₃	9.03	9.67	11.16
Fe ₂ O ₃	8.02	0.98	7.40
CaO	18.07	39.64	14.05
MgO	5.78	5.41	4.69
Na ₂ O	1.68	0.28	2.07
K ₂ O	1.89	1.20	4.16
SO ₃	6.28	1.88	2.61

odpowiednich wymiarach i powierzchniach. Tablica 3 / Table 3

SKŁADY ZAPRAW Z CEMENTÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Badania wykonano elektronowym mikroskopem skaningowym. Próbki badano przy powiększeniach 35×, 500×, 1000×, 2000×, 5000× i 10000×.

MIX PROPORTIONS OF MULTICOMPONENTS CEMENT.MORTARS

Oznaczenie Code	Cement	FA	PD BA	GŻW GBFS	Woda Water	Kruszywo Aggregate
Bez dodatków Additive-free	450	0	0	0	225	1350±5
FA+PD+GŻW FA+BA+GBFS	360	30	30	30	225	1350±5

3. Wyniki i dyskusja

Analizowano wyniki obserwacji i podawano przyczyny oraz zależności zmian mikrostruktury

3.1. Względne wytrzymałości próbek na ściskanie

W tablicy 4 i na rysunku 1 pokazano zmiany wytrzymałości na ściskanie próbek z wieloskładnikowych cementów, dojrzewających w wodzie wodociągowej [W] i roztworze siarczanu sodu [SS]. Wyniki odniesiono do wytrzymałości na ściskanie próbek porównawczych, które po 7 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej przyjęto za 100%.

3.2. Mikrostruktura

3.2.1. Mikroanalizy próbek z cementu bez dodatków, dojrzewających w wodzie wodociągowej

Wyniki obserwacji mikrostruktury próbek z cementu nie zawierającego dodatków i dojrzewającego w wodzie wodociągowej, dały następujące wyniki. Szczegółowe obserwacje próbek po dwóch dniach dojrzewania, których wyniki pokazano na rysunku 2, świadczą o zapoczątkowaniu powstawania fazy C-S-H, a równocześnie powstały dobrze wykształcone kryształy ettringitu. Pomimo, że próbki dojrzewały tylko 2 dni żel C-S-H widać wyraźnie. Na rysunku 2 [f] można stwierdzić zmniejszoną porowatość matrycy cementowej, prawdopodobnie w wyniku powstawania żelu C-S-H i kryształów ettringitu. Zmniejszenie porowatości powoduje równocześnie wzrost wytrzymałości (31-33). Analiza obrazów na rysunku 3 pozwalają stwierdzić także występowanie kryształów portlandytu, które są otaczane rosnącą fazą C-S-H. To także jest dowodem stopniowego zmniejszania porowatości.

Dokładniejsza analiza obrazów mikrostruktury próbek po 28 dniach Tablica 4 / Table 4

ZMIANY WYTRZYMAŁOŚCI PRÓBEK Z CEMENTU Z DODATKIEM 20% FA+PD+GŻW

CHANGE IN COMPRESSIVE STRENGTH OF MULTICOMPONENTS CEMENT SPECIMENS HAVING 20% FA+BA+GBFS

Czas dojrzewania Specimen Age	Woda Water		Roztwór 10% Na ₂ SO ₄ 10% Na ₂ SO ₄ solution	
	próbka porównawcza base, %	FA+PD+GŻW FA+BA+BFS, MPa	próbka porównawcza reference, %	FA+PD+GŻW FA+BA+BFS, MPa
7-d	100.00	86.38	99.48	86.29
28-d	128.72	116.91	120.81	109.15
90-d	151.31	145.11	145.45	132.01
180-d	153.16	149.84	148.95	142.19
360-d	158.30	153.45	151.37	146.20

2.1.2. Granulated blastfurnace slag

Obtained from the Ereğli Iron and Steel Manufacturing Plant, granulated blastfurnace slag [GBFS] was cooled down in a short time using copious amounts of water and its measured Blaine's fineness was 3750 cm²/g. Chemical analysis of the granulated blastfurnace slag used in this study, is given in Table 2.

2.1.3. Bottom ash

Bottom ash [BA] was calcined to limit the carbon content of bottom ash, obtained from Çatalağzı Thermal Plant. The bottom ash was ground to obtain a specific surface area of 4350 cm²/g, using wheel grinders. Chemical analysis of the bottom ash is given in Table 2.

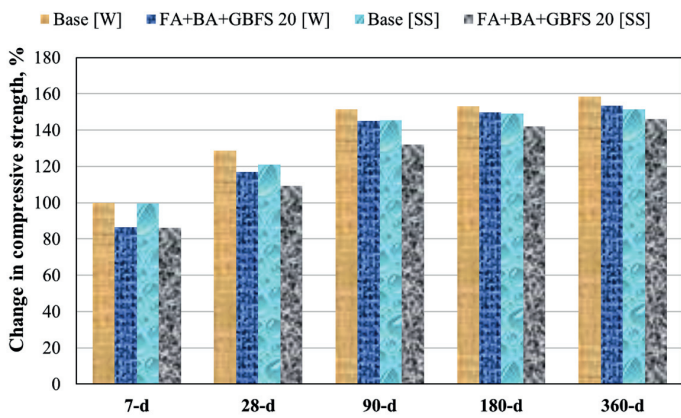
2.1.4. Curing liquids

Tap water and 100 g/dm³ Na₂SO₄ solution as curing liquids, were used in this study. The solution was prepared as complies with ASTM C1012 standard (31).

2.2. Methods

2.2.1. Mix designs

Specimens were prepared in accordance with the EN 196-1 (30) and ASTM C1012 (31) standards. Blended cement was obtained by 20% substitution of cement by three pozzolans – equal amounts of FA+BA+GBFS. Mix proportions of investigated mortars are presented in Table 3.



Rys. 1. Zmiany wytrzymałości na ściskanie próbek z cementu zawierającego 20% FA+PD+GŻW

Fig. 1. Change in compressive strength of cement specimens having 20% FA+BA+GBFS

hydratacji przedstawionych na rysunku 4 pokazała, że ilość fazy C-S-H stopniowo się zwiększała. Porównanie rysunków 3 i 4 pokazało, że kryształy portlandytu są zastępowane przez fazę C-S-H i po 28 dniach są mniej widoczne na zdjęciach, niż po 7 dniach hydratacji. Zdjęcia wykonane po 28 dniach hydratacji wskazują na zmniejszoną ilość porów, ze względu na większą ilość fazy C-S-H. Można tym wytłumaczyć zwiększenie wytrzymałości na ściskanie o 29%.

Badania mikrostruktury zaprawy bez dodatków po 90 dniach hydratacji przedstawiono na zdjęciach na rys. 5 pokazały, że pręciki fazy C-S-H są wyraźnie widoczne, na zdjęciach wykonanych przy powiększeniu 5000x [rys. 5e]. Można zauważyć, że ilość porów zmniejsza się wraz ze zwiększaniem udziału fazy C-S-H, co powinno zwiększyć wytrzymałość i trwałość betonu. Ponieważ próbki te nie były poddane działaniu roztworów korozyjnych, nie zanotowano obecności szkodliwych produktów korozyjnych.

2.2.2. Microstructure analysis

Specimens collected from varying sections of cement multicomponent mortars were prepared for microstructure analysis. Among the specimens collected, those with the most suitable size and surface properties were selected. A scanning electron microscope [SEM] was used for microstructure analyses. Specimens cured in tap water and Na_2SO_4 solution were then analyzed for their microstructures at 35 \times , 500 \times , 1000 \times , 2000 \times , 5000 \times , 10000 \times magnification for each specimen, using SEM.

3. Results and discussion

The results achieved by the tests were analyzed and the cause and effect relationship were presented.

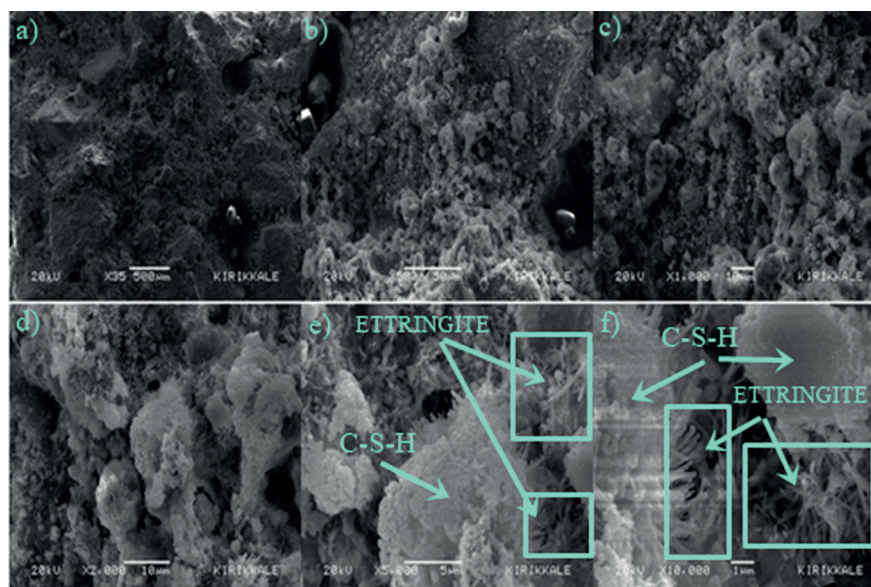
3.1. Relative compressive strengths of the specimens

Table 4 and Fig. 1 show the change of compressive strength of the multicomponent cement specimens, cured in tap water [W] and sodium sulfate [SS] solution. Results were calculated taking the compressive strength of reference specimen cured in tap water for 7-days as 100%.

3.2. Microstructure

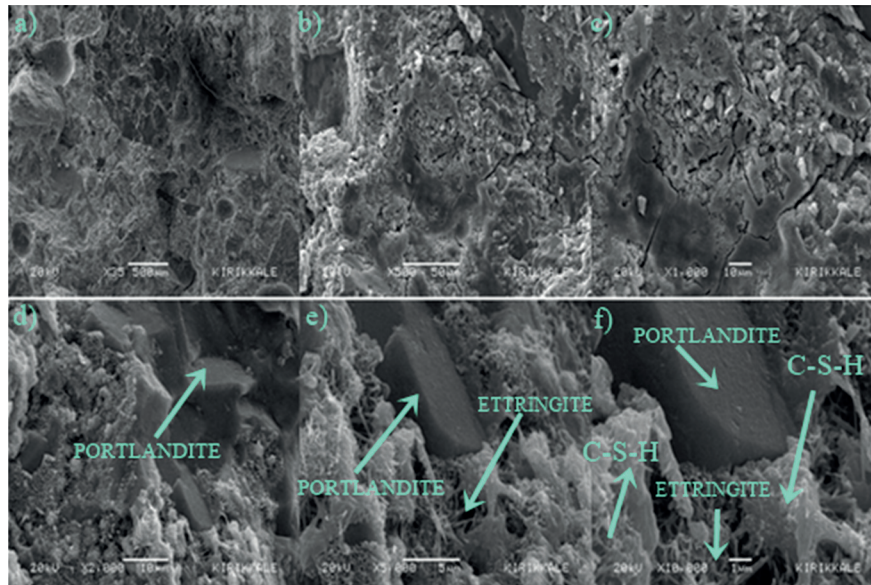
3.2.1. SEM analysis of additive-free specimens cured in tap water

The microstructure analysis results of the additive-free multicomponent cement specimens cured in the tap water, are interpreted in this section. A closer look into the 2-days SEM images available in Fig. 2 showed C-S-H gel started to form in 2-days and many well-developed ettringite crystals are formed. Although the specimens were cured for only 2-days, C-S-H gel formation was clearly visible in the SEM images. Fig. 2 [f] shows the reduced quantity of pores in cement specimens, due to the C-S-H phase and ettrin-



Rys. 2. Mikrostruktura zaprawy bez dodatków po 2 dniach hydratacji

Fig. 2. SEM images of additive-free specimens at 2-days



Rys. 3. Mikrostruktura zaprawy bez dodatków po 7 dniach hydratacji

Fig. 3. SEM images of additive-free specimens at 7-days

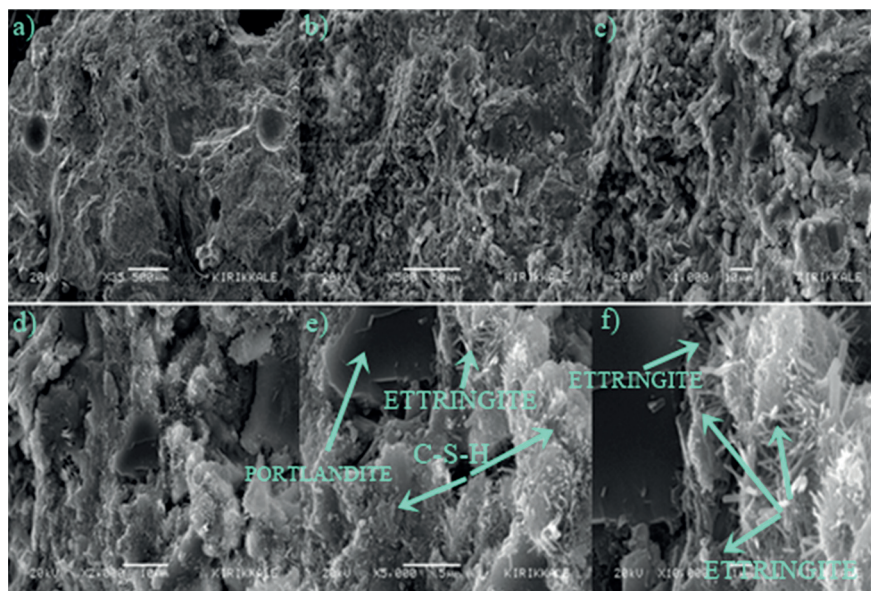
W końcu, analiza mikrostruktury próbek 360-dniowych zilustrowana na rys. 6 wykazała, że pręciki fazy C-S-H można łatwo dostrzec, nawet na zdjęciach wykonanych przy powiększeniu 500x [rys. 6b]. W porównaniu z obrazami mikrostruktury po 90 dniach widać, że pręciki C-S-H są wyraźnie widoczne, nawet przy zmniejszonym powiększeniu. Stwierdzono, że nawet przy mniejszych powiększeniach można zauważyć pory w dużym stopniu wypełnione produktami hydratacji, co zwiększa wytrzymałość na ściskanie.

3.2.2. Mikroanalizy próbek z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego, dojrzewających w wodzie wodociągowej

Wyniki badania mikrostruktury zaprawy z cementu zawierającej dodatek 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz

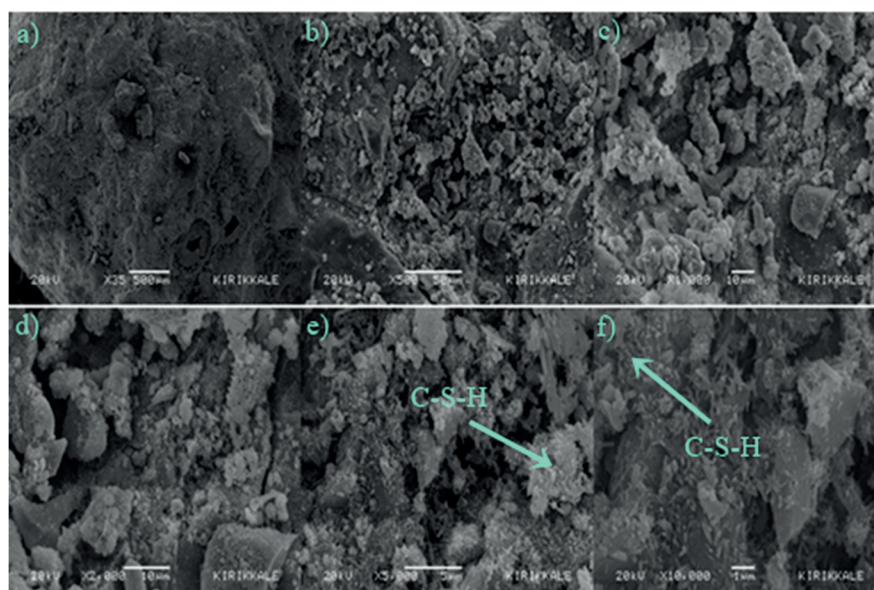
gite crystals formation. Such a reduction in the porosity, induces a rise in strength (31-33). When the SEM images, given in Fig. 3 are analyzed, the portlandite crystals were clearly visible and the C-S-H phase starts to coat the portlandite crystals gradually in Fig. 3 [d-f] and the development of the C-S-H phase has gained the majority. This is an indication of gradually decreasing porosity.

A closer look into the 28-days SEM images available in Fig. 4, showed that C-S-H increased in number gradually. Nevertheless, a comparison of Figs. 3 and 4 showed that portlandite crystals are now being replaced by the C-S-H phase and that portlandite crystals are not as visible as they were before. 28-days images reveal the reduced quantity of pores, due to the C-S-H phase. This can be explained with the 29% increase in the compressive strength.



Rys. 4. Mikrostruktura zaprawy bez dodatków po 28 dniach hydratacji

Fig. 4. SEM images of additive-free specimens at 28-days



Rys. 5. Mikrostruktura zaprawy bez dodatków po 90 dniach hydratacji

Fig. 5. SEM images of additive-free specimens at 90-days

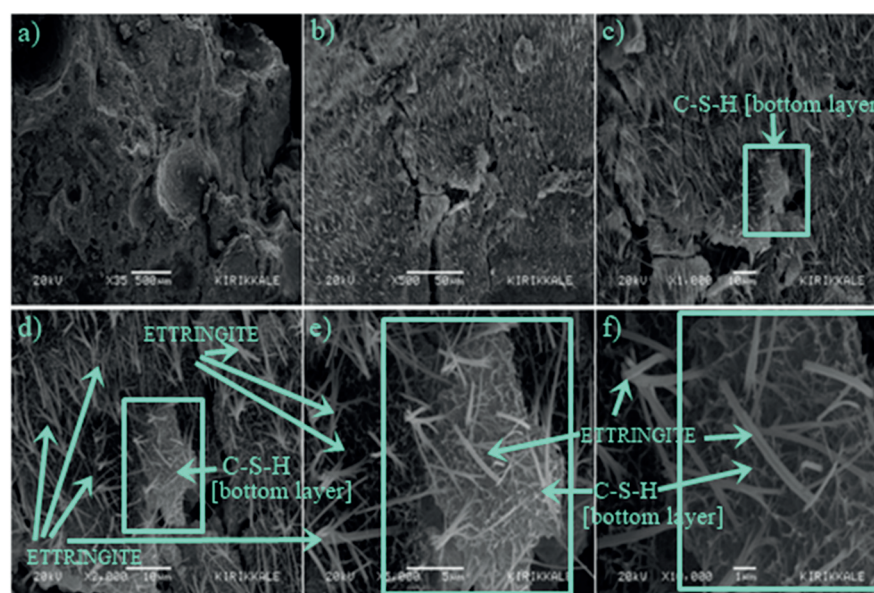
granulowanego żużla wielkopieczowego dojrzewających w wodzie wodociągowej podano w poniżej. Badane mikrostruktury przedstawiono na rysunkach 7 – 11.

Szczegółowa analiza mikrostruktury 2-dniowych próbek, pokazanej na rysunku 7, wskazuje na dużą ilość kryształów portlandytu w badanej zaprawie, pomimo krótkiego okresu dojrzewania [rys. 7b-7f].

Na zdjęciach 7-dniowych próbek, zawierających 20% mieszaniny pucolanowej, pokazanych na rysunku 8, znaleziono dobrze wykształcone kryształy portlandytu. Zaobserwowano, że pomiędzy 2 a 7 dniem, ilość fazy C-S-H zwiększa się oraz zaczyna ona stopniowo pokrywać kryształy portlandytu, co pokazano na rysunkach 8c-8f. Wskazuje to na malejącą porowatość. Obrazy mikrostruktury po 28 dniach hydratacji, przedstawione na rysunku 9

A closer look into the 90-days SEM images available in Fig. 5, showed that the C-S-H phase is now clearly visible on images taken at 5µm in Fig. 5 [b]. It can be seen that number of pores is decreased as the amount of C-S-H increases, which in turn is expected to increase the strength and durability. As the specimens, available in the images, were not subjected to aggressive media, specimens have no harmful formations.

Finally, a closer look into the 360-days SEM images available in Fig. 6, showed that C-S-H phase formations are easily spotted even in the images taken at 50µm Fig. 6 [b]. When compared to the images analyzed at 90-days, it is seen that C-S-H phase formations are clearly visible, even at decreased zoom ratios. It was observed that the ability to see the C-S-H phase, even at lower



Rys. 6. Mikrostruktura zaprawy bez dodatków po 360 dniach hydratacji

Fig. 6. SEM images of additive-free specimens at 360-days

pokazują tworzenie się żelowej fazy C-S-H w zaprawie z dodatkiem 20% pucolany. Mikrostruktura fazy C-S-H różni się od mikrostruktury próbek, we wcześniejszym etapie hydratacji. Morfologia fazy C-S-H zmienia się z włóknistej w mikrostrukturę typu plastra miodu, jak tę morfologię nazwał Diamond (34). Fakt, że pręciki C-S-H są widoczne nawet przy powiększeniu 2000×, wskazuje na ich stosunkowo duże rozmiary, jak również ilość. Zwiększoną ilością fazy C-S-H może tłumaczyć 30% różnica pomiędzy wytrzymałością na ściskanie po 7 dniach i 28 dniach dojrzewania.

Na koniec, analiza zdjęć mikrostruktury 90-dniowych próbek pokazana na rys. 10 wykazała, że zawartość ettringitu zwiększyła się w zaprawach zawierających 20% pucolan i jest on wyraźnie widoczny na zdjęciach wykonanych przy powiększeniu 5000× [rys. 10e]. Większa zawartość ettringitu spowodowała zmniejszenie ilości porów, w których on przeważnie krystalizuje.

Badanie mikrostruktury 360-dniowych próbek zapraw cementowych z dodatkiem 20% mieszanej pucolany [rys. 11], wykazało tworzenie się thaumazytu $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ze względu na zawartość siarczanów w cemencie. W porównaniu z próbkami badanymi po 90 dniach faza C-S-H była lepiej widoczna. Wytrzymałość na ściskanie nie zmniejszyła się, ponieważ zawartość thaumazytu nie była duża.

3.2.3. Badania SEM zapraw bez dodatków, dojrzewających w 10% roztworze siarczanu sodu

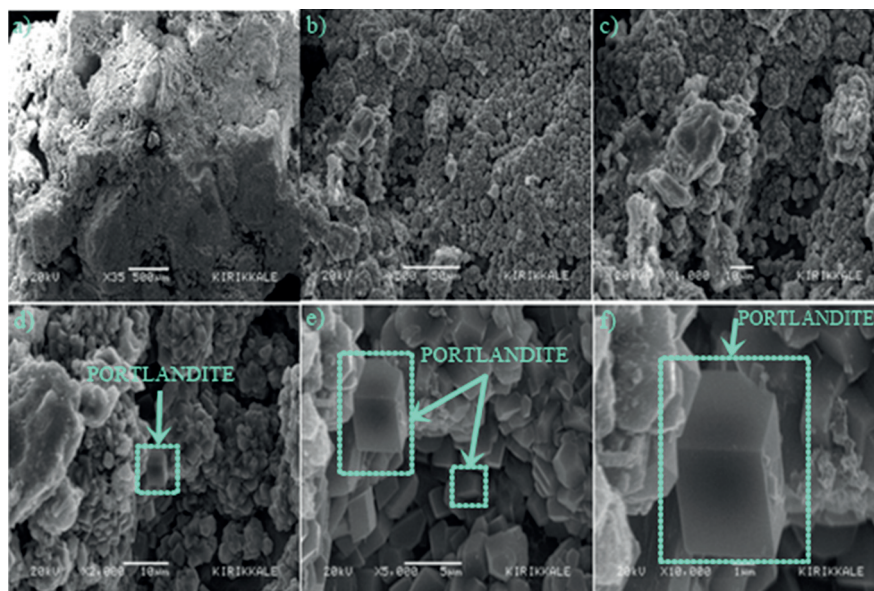
Omówiono wyniki badań mikrostruktury próbek bez dodatków, dojrzewających w 10% Na_2SO_4 . Zdjęcia mikroskopowe 2-dniowych próbek [rysunek 12] wykazały krystalizację portlandytu i początki powstawania żelowej formy fazy C-S-H. Chociaż próbki dojrzewały tylko 2 dni, wyraźnie są w nich widoczne żelowe produkty hydratacji [rysunki 12d, 12f]. Badanie próbek 7-dniowych [rysunek 13] wykazało, że faza C-S-H zaczyna stopniowo pokrywać amfoteryczną

magnification, is an indication of well-filled pores, which increases the compressive strength.

3.2.2. SEM analysis of the specimens with 20% FA+BA+GBFS, cured in tap water

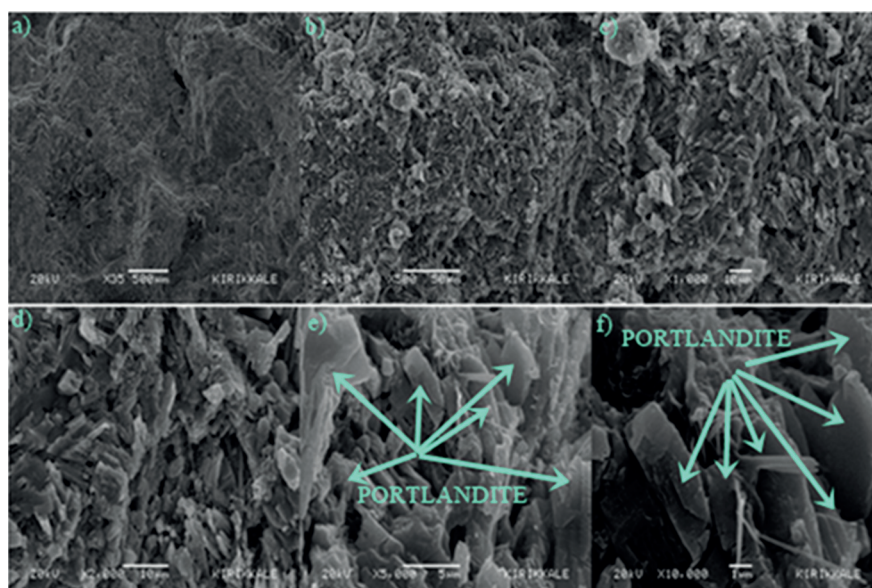
The microstructure analysis results of the multicomponent cement specimens having 20% FA+BA+GBFS cured in tap water, are given in the following text and the results are interpreted with respect to the following SEM images. A closer look into the 2-days SEM images available in Fig. 7, showed an extensive portlandite crystals formation in multicomponent cement specimens, having 20% of composed pozzolans. Although the specimens were cured for only 2-days, portlandite crystals formation was clearly visible in Fig. 7 [b-f].

When the 7-days SEM images given in Fig. 8 are analyzed, small portlandite crystals of irregular morphology were found in multicomponent cement specimens, having 20% of composed pozzolans. It was observed that the C-S-H phase start to coat gradually the portlandite crystals of irregular morphology in Fig. 8 [c-f] and the development of the C-S-H phase, has gained the majority. This is an indication of decreasing porosity. 28-days SEM images available in Fig. 9 show the C-S-H phase formation with arrows in multicomponent cement specimens, having 20% pozzolans. Here, the C-S-H structure is distinct from the other structures above, with the morphology very similar to a honeycomb, name chosen by Diamond (34). The morphology of C-S-H gel changes from weak crystalline fibers into a net-like structure. The fact that C-S-H structures are visible even at 2000× zoom indicates that these gel formations are very extensive. 30% difference between the compressive strengths at 7-days and 28-days can clearly account for this phenomenon. Finally, a closer look into the 90-days SEM images available in Fig. 10, showed that ettringite gel



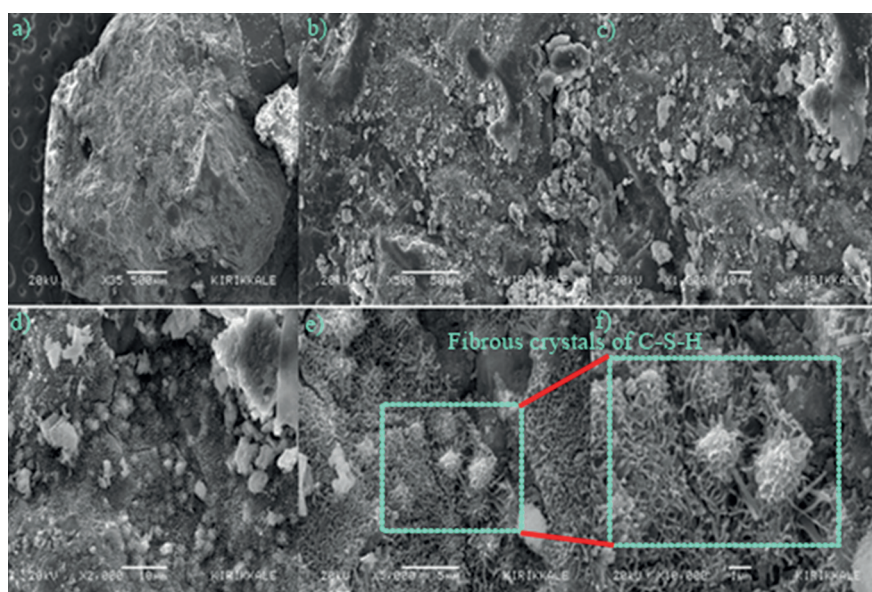
Rys. 7. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego po 2 dniach hydratacji w wodzie

Fig. 7. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS after 2 days of curing in water



Rys. 8. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego po 7 dniach dojrzewania w wodzie

Fig. 8. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS after 7 days of curing in water



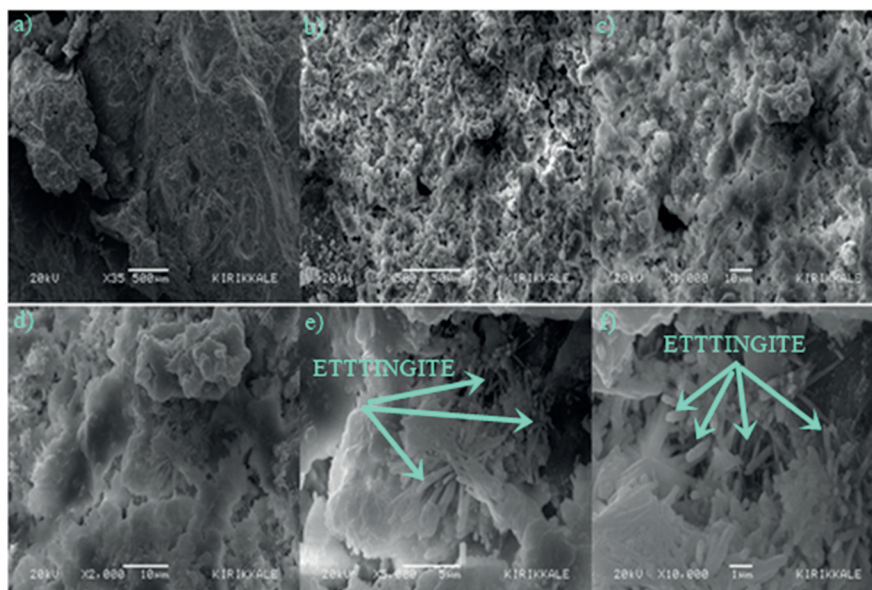
Rys. 9. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego po 28 dniach hydratacji w wodzie

Fig. 9. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS after 28 days of curing in water

formą $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a rozwój żelowej fazy C-S-H jest wyraźnie większy, w porównaniu z próbkami wykonanymi po 2 dniach dojrzewania. Obserwacja rysunku 13e pozwala jednoznacznie stwierdzić, że krystaliczny portlandyt jest pokryty żelową formą fazy C-S-H. Na obrazach mikroskopowych próbek 28-dniowych [rysunek 14] można zauważyć, że ilość żelowej fazy C-S-H stopniowo rośnie i krystaliczny portlandyt jest w znacznym stopniu pokryty tą fazą. Ponadto warto wspomnieć o włóknistej morfologii fazy C-S-H, na rysunkach 14d i 14f. Analiza obrazów mikroskopowych próbek 90-dniowych [rysunek 15] wykazała, że ilość żelowej fazy C-S-H rośnie, a wzrost ten jest wyraźnie widoczny na zdjęciach wykonanych nawet przy mniejszym powiększeniu (rysunek 15 b). Zaobserwowano więc,

is increased in cementitious composite specimens having 20% pozzolan and is now clearly visible in the images taken at $5 \mu\text{m}$ Fig. 10 [e]. The reduced quantity of pores was observed in the cementitious composite specimens due to the increased amount of ettringite structures.

When the 360-days SEM images of cementitious composite specimens having 20% hybrid pozzolan were analyzed as Fig. 11, thaumasite formation $[\text{CaSiO}_3 \text{ CaCO}_3 \text{ CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ was observed due to the sulfate content of the cement and the curing water and when compared to the specimens assessed at 90-days, C-S-H gels were very visible, even at a very low development rate. Moreover, the fact that there was no reduction in the compressive



Rys. 10. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego po 90 dniach hydratacji w wodzie

Fig. 10. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS after 90 days of curing in water

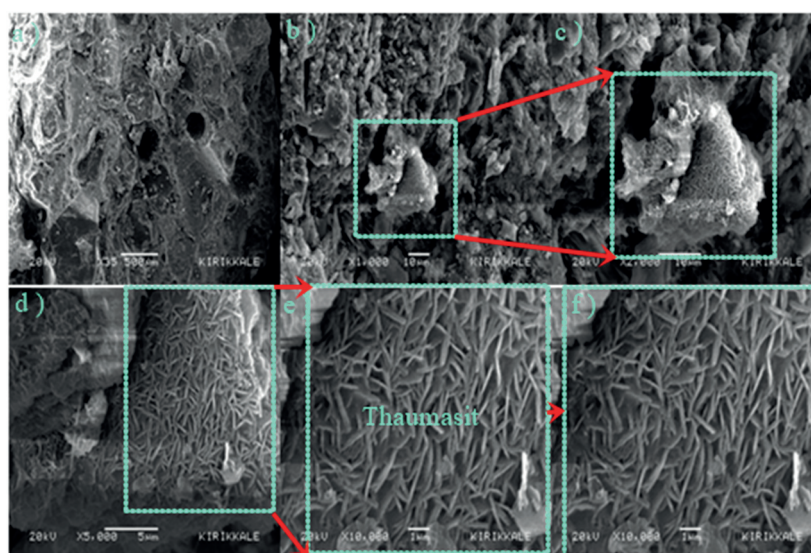
że im dłuższy czas dojrzewania tym więcej powstaje fazy C-S-H. Analizując również obrazy pod mikroskopem skaningowym próbek po 360 dniach dojrzewania (rysunek 16) stwierdzono występowanie żelu C-S-H oraz powstawanie portlandytu. Po 360 dniach zaobserwowano wzrost żelowej formy C-S-H, zarówno w środowisku agresywnym jak i normalnym.

Podsumowując, kryształy portlandytu występowały w próbkach dojrzewających w 10% roztworze Na_2SO_4 po 2 dniach, podczas gdy faza C-S-H zaczęła pokrywać kryształy portlandytu począwszy od siódmego dnia hydratacji. Po 90 dniach i 360 dniach hydratacji również stwierdzono fazę C-S-H, w próbkach dojrzewających w siarczanie sodu.

strength was associated with the lowered volumetric expansion of thaumasite, when compared to ettringite.

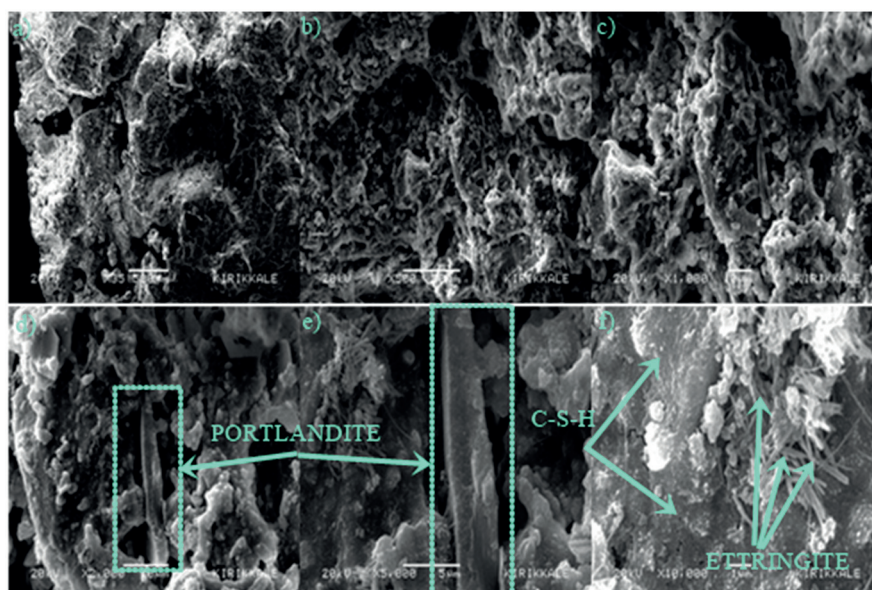
3.2.3. SEM analysis of the additive-free cementing composite mortar specimens cured in 10% sodium sulfate solution

The microstructure analysis results of the additive-free specimens, cured in 10% Na_2SO_4 is discussed herein. A closer look into the 2-days SEM images available in Fig. 12 showed that portlandite crystals are already formed and that C-S-H gels have just started to form. Although the specimens were cured for only 2 days, gel formations were clearly visible in Fig. 12 [d-f]. When the 7-days SEM images given in Fig. 13 are analyzed, it was observed that



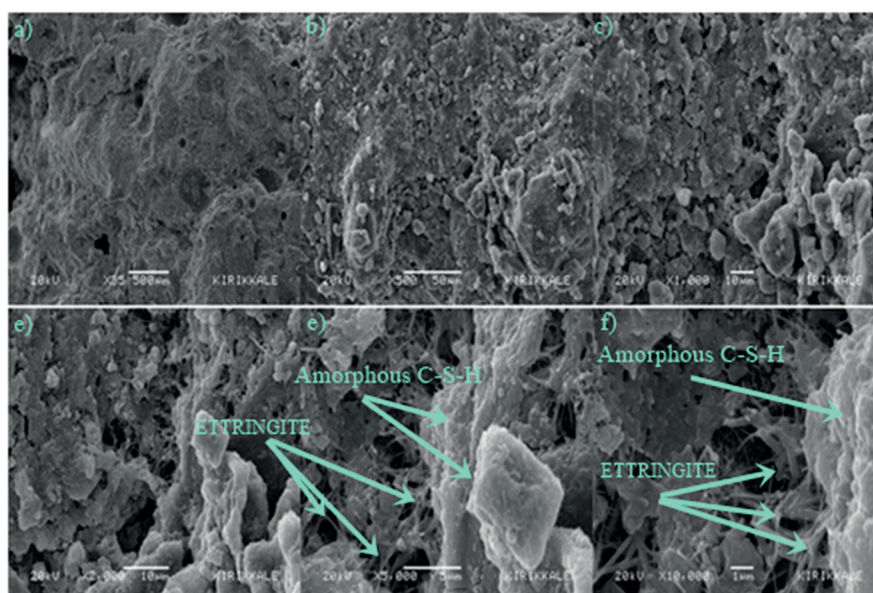
Rys. 11. Mikrostruktura zaprawy z cementu z dodatkiem 20% mieszanki popiołu lotnego, popiołu dennego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego po 360 dniach hydratacji w wodzie

Fig. 11. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS after 360 days in water



Rys. 12. Obrazy mikroskopowe próbek bez dodatków po 2 dniach dojrzewania

Fig. 12. SEM images of additive-free specimens at 2-days.



Rys. 13. Obrazy mikrostruktury próbek bez dodatków po 7 dniach dojrzewania

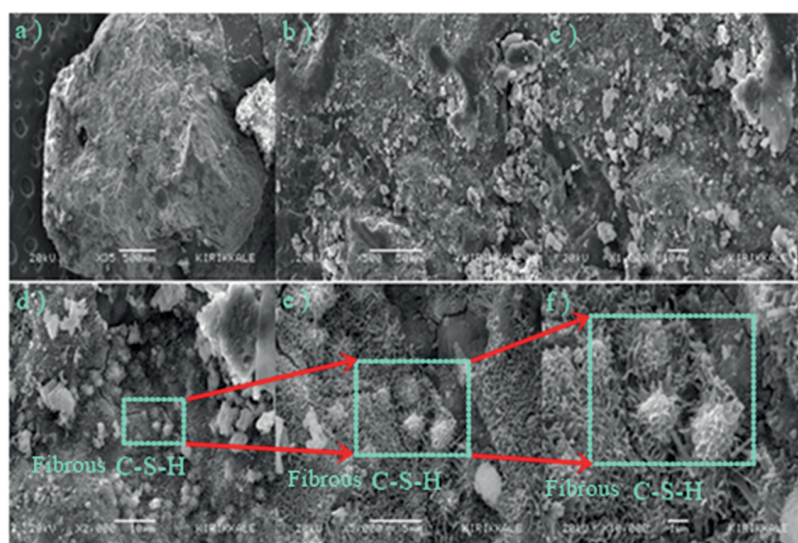
Fig. 13. SEM images of additive-free specimens at 7-days

3.2.4. Mikroanalizy próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS, dojrzewających w 10% roztworze siarczanu sodu

W tym rozdziale omówiono wyniki analizy mikrostruktury próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS, które dojrzewały w 10% roztworze Na_2SO_4 . Obrazy mikroskopowe próbek 2-dniowych pokazano na rysunku 17. Na zdjęciach widać, że próbki zawierające 20% FA+BA+GBFS zawierają żelową fazę C-S-H. Choć próbki dojrzewały tylko 2 dni, produkty żelowe były wyraźnie widoczne przy dużym powiększeniu – rysunek 17b i przy dużym powiększeniu – rysunek 17a.

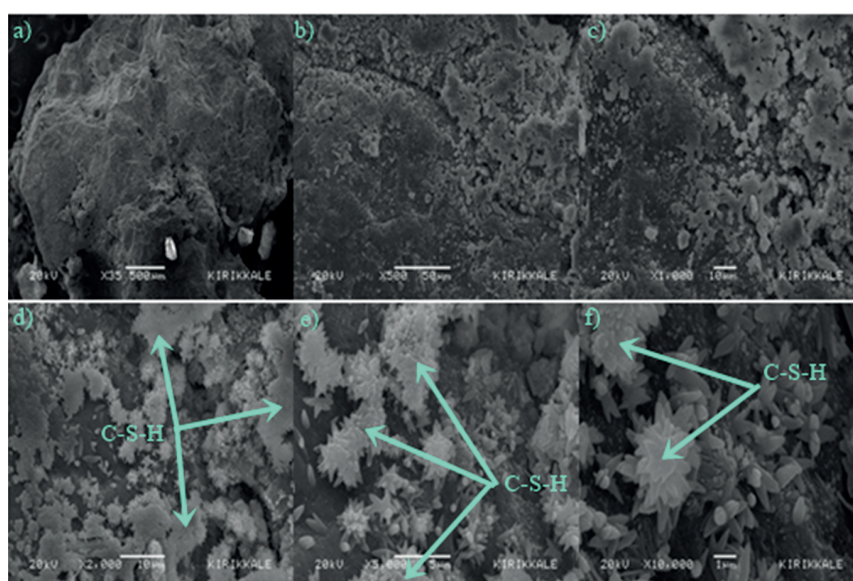
Wyniki obserwacji mikroskopowych próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS po 7 dniach hydratacji przedstawia rysunek 18.

the C-S-H phase starts to coat the portlandite crystals gradually and the development of C-S-H gels has gained majority, when compared to the images taken at the 2-days. A closer look into Fig. 13 [e] shows that the crystalline structure [portlandite] is now clearly coated by C-S-H gels. A closer look into the 28-days SEM images, available in Fig. 14, showed that C-S-H gels increased in content gradually and that all the portlandite crystals are now coated with this material. In addition, the web-like formations available in Fig. 14 [d-f] worth mentioning. A closer look into the 90-days SEM images available in Fig. 15 showed that C-S-H gels are increasing in number gradually and that this increase is now clearly visible in the images, taken even at 10 μm Fig. 15 [b]. Accordingly, it is observed that C-S-H gel formation becomes more visible even at lower zoom ratios, as the curing time increases. Finally, a closer



Rys. 14. Obrazy mikrostruktury próbek bez dodatków po 28 dniach dojrzewania

Fig. 14. SEM images of additive-free specimens at 28-days



Rys. 15. Obrazy mikrostruktury próbek bez dodatków po 90 dniach dojrzewania

Fig. 15. SEM images of additive-free specimens at 90-days

Widać na nich powstały żel $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wraz z towarzyszącą żelową formą fazy C-S-H. Zaobserwowano również, że struktury wytworzone przez fazę C-S-H zaczynają stopniowo pokrywać się żelem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i że ilość fazy C-S-H zwiększa się, w porównaniu do zdjęć wykonanych po 2 dniach dojrzewania.

Rysunek 19 zawiera obrazy mikroskopowe próbek z 20% dodatku FA+BA+GBFS po 28 dniach hydratacji. Porównując je z obrazami wykonanymi po 2 i 7 dniach dojrzewania, można stwierdzić większą zawartość żelowej fazy C-S-H.

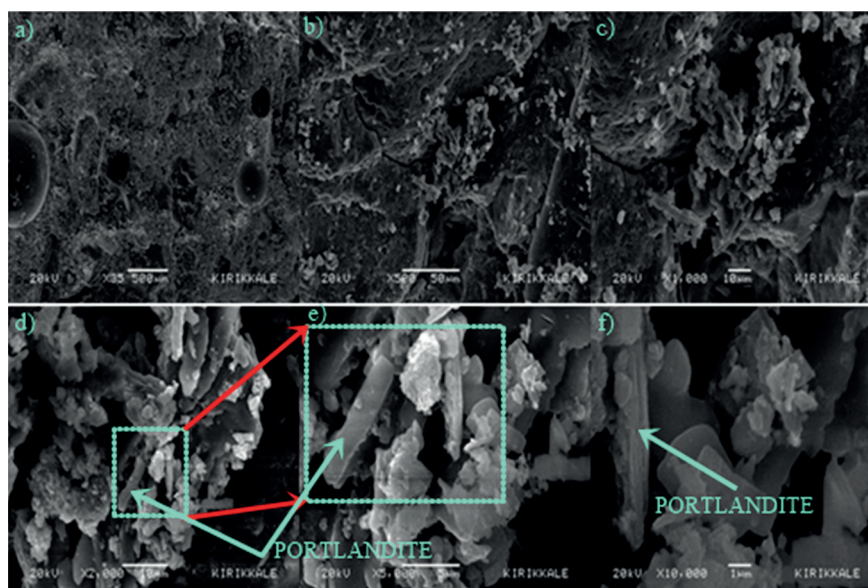
Na rysunku 20 [zdjęcia a-c] przy małych powiększeniach nie zano-towano żadnych niekorzystnych lub korzystnych produktów hydratacji. Rysunek 20 [zdjęcia d-f] pokazują dobrze wykształcone formy morfologiczne fazy C-S-H. Rysunek 20f ukazuje bardziej zwartą budowę powstałej fazy C-S-H, co może świadczyć o mniejszej

look into the 360-days SEM images available in Fig. 16 led to the detection of C-S-H gels and portlandite formation was explored. At 360-days, an increase in C-S-H gels was observed both in the aggressive environment and the normal one.

Briefly, portlandite crystals were observed in specimens cured in 10% Na_2SO_4 for 2-days, while C-S-H gels started to coat the portlandite crystals, starting from the 7-days. After 90-days and 360-days, C-S-H was observed in specimens cured in sodium sulfate.

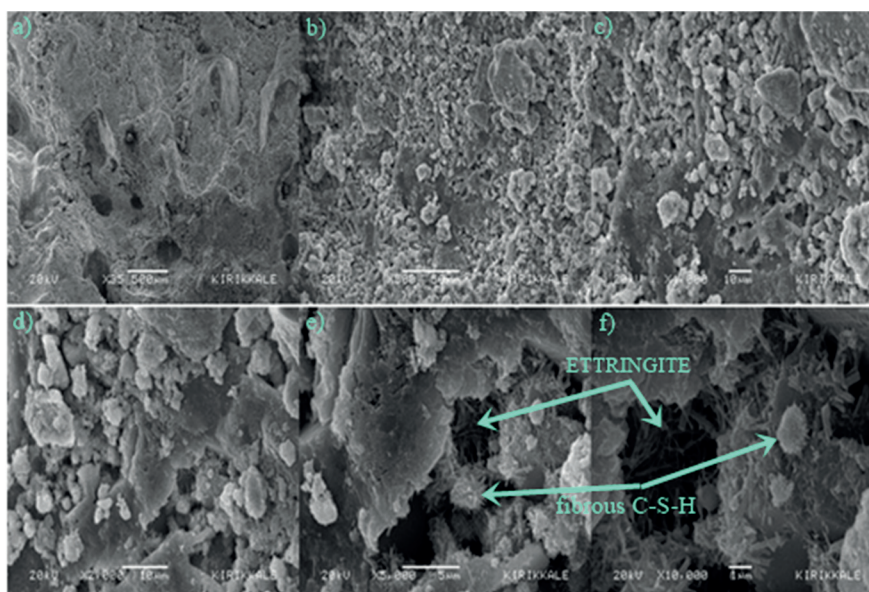
3.2.4. SEM analysis of the specimens having 20% FA+BA+GBFS cured in 10% sodium sulfate solution

The microstructure analysis results of specimens having 20% FA+BA+GBFS cured in 10% Na_2SO_4 solution is discussed in this



Rys. 16. Obrazy SEM próbek bez dodatków po 360 dniach dojrzewania.

Fig. 16. SEM images of additive-free specimens at 360-days



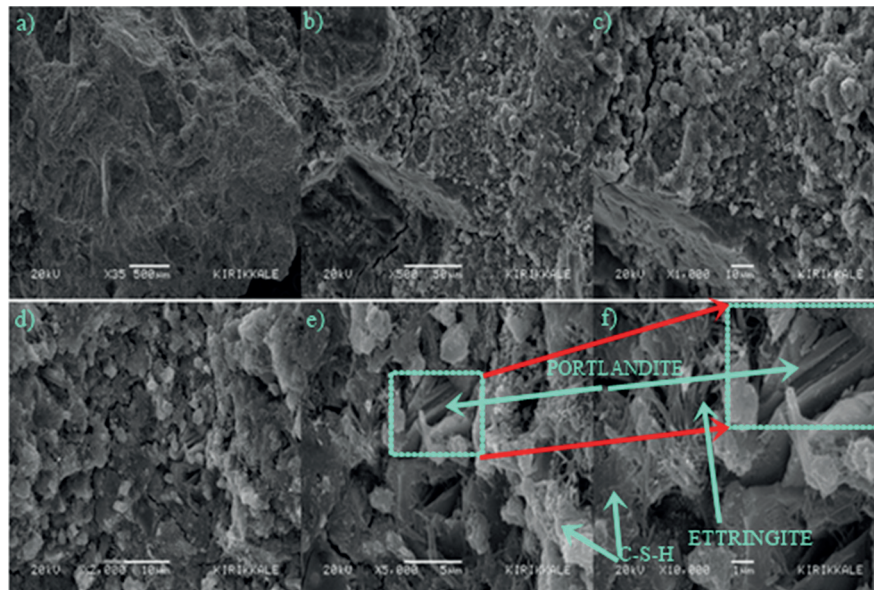
Rys. 17. Obrazy mikrostruktury próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS po 2 dniach dojrzewania.

Fig. 17. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS at 2-days

porowatości badanych próbek. Analizę obrazów mikroskopowych próbek rocznych przedstawiono na rysunku 21. W próbkach zawierających 20% mieszanki dodatków pucolanowych stwierdzono wyjątkowo ettringitu [rysunek 21a]. Okazało się, że agresywne medium prowadzi do powstawania szkodliwych produktów hydratacji, zarówno dla fazy C-S-H jak i samego betonu. Stwierdzono pęknięcia na powierzchni zapraw, wraz ze wzrostem ilości takich produktów. Stwierdzono wzrost wytrzymałości o około 9%, co tłumaczy się powstawaniem ettringitu, w porównaniu z próbkami dojrzewającymi w wodzie.

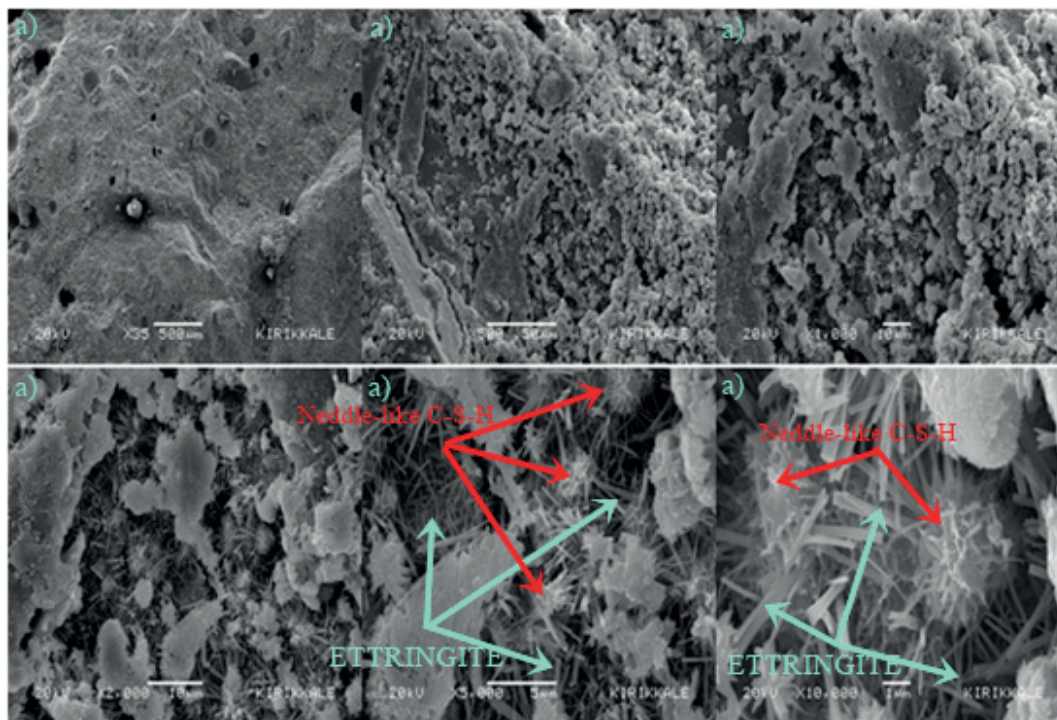
section. 2-days SEM images available in Fig. 17 shows the C-S-H gel formation specimens having 20% FA+BA+GBFS. Although the specimens were cured for only 2-days, gel formations were clearly visible in the SEM images taken at 5 μ m Fig. 17 [b] and 1 μ m Fig. 17 [a].

7-days SEM images available in Fig. 18 shows the portlandite gel formation along with the C-S-H gel in specimens having 20% FA+BA+GBFS. It was observed that C-S-H structures start to coat the portlandite gels gradually and that the development of the C-S-H gels has gained majority, when compared to the images taken at the 2-days.



Rys. 18. Obrazy mikrostruktury próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS po 7 dniach dojrzewania.

Fig. 18. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS at 7-days



Rys. 19. Obrazy mikroskopowe próbek zawierających 20% FA+BA+GBFS po 28 dniach dojrzewania.

Fig. 19. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS at 28-days

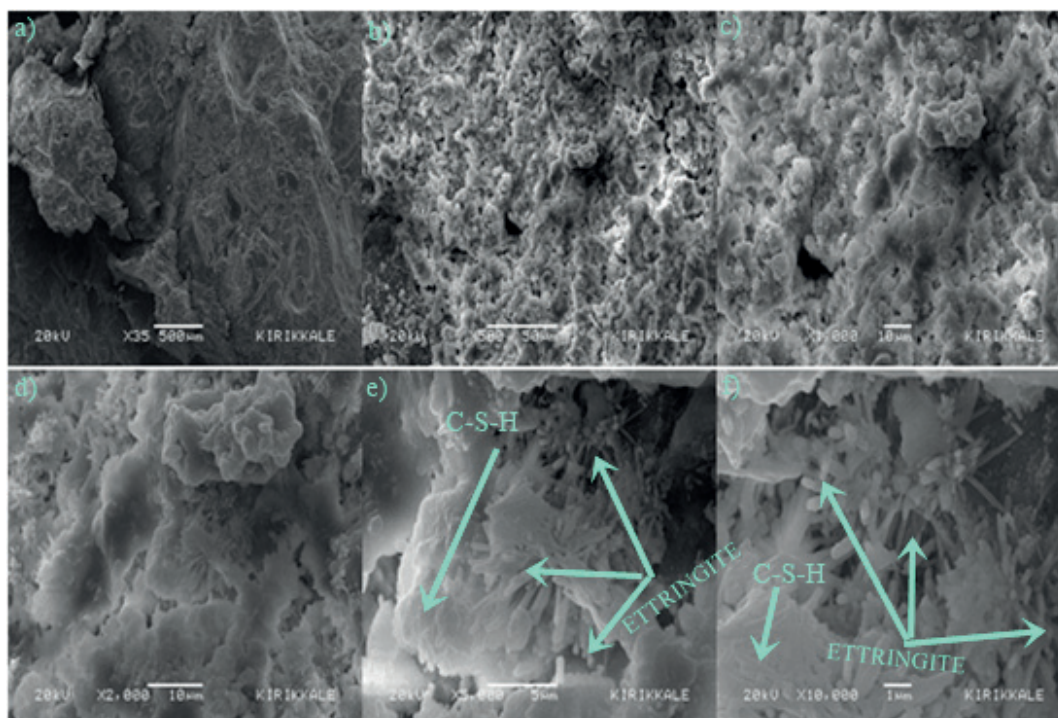
4. Wnioski

W artykule szczegółowo przeanalizowano mikrostrukturę kompozytów cementowych bez dodatków oraz z 20% dodatkiem pucolan [FA+BA+GBFS]. Czas dojrzewania wynosił 2, 7, 28, 90 i 360 dni. Najważniejsze wyniki badań można podsumować następująco:

- Z analizy obrazów mikroskopowych wynika, że krystaliczny portlandyt powstaje głównie w okresie 2 - 7 dni dojrzewania.
- Żelowa forma fazy C-S-H powstaje bez przerwy od 2 do 360 dni hydratacji. Na obrazach próbek dwudniowych widoczne

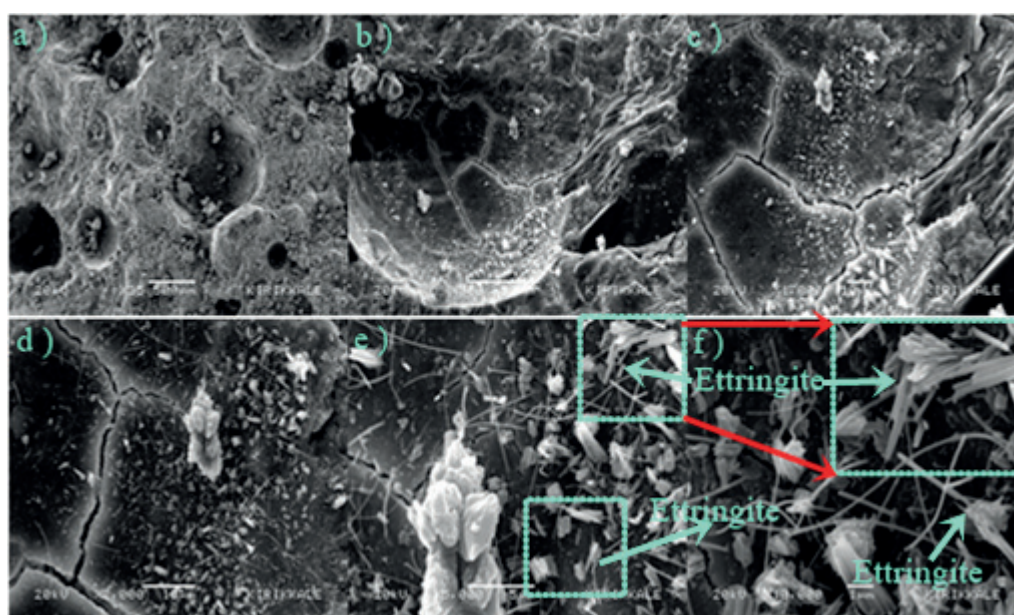
28-days SEM images, available in Fig. 19, shows the C-S-H gel formation in specimens having 20% FA+BA+GBFS. When these images are compared with the images taken at 2-days and 7-days, the accelerated development of C-S-H gels can be observed clearly.

Fig. 20 [a-c] showed no adverse or beneficial formations in the zoom rate lower. Fig. 20 [d-f] illustrate clear C-S-H morphology. Fig. 20 [f] shows the reduced quantity of pores in the multicomponent cement specimens, due to C-S-H morphology. When the 360-days SEM images available in Fig. 21 are analyzed an extensive



Rys. 20. Obrazy mikroskopowe próbek mających 20% FA + BA + GBFS po 90 dniach dojrzewania.

Fig. 20. SEM images of specimens having 20% FA+BA+GBFS at 90-days



Ryc. 21. Obrazy mikroskopowe próbek z cementu wieloskładnikowego z dodatkami 20% FA + BA + GBFS po 360 dniach dojrzewania.

Fig. 21. SEM images of specimens from multicomponent cement with 20% FA+BA+GBFS at 360-days

były głównie kryształy portlandytu, jednak z czasem zostały one zastąpione przez fazę C-S-H. Z wzrostem okresu dojrzewania rośnie również ilość fazy C-S-H.

- Zawartość fazy C-S-H zwiększała się z czasem hydratacji, wybranym do przeprowadzenia badań.
- Analiza mikrostruktury wykazała zmniejszoną zawartość porów w badanych próbkach, co wynika z powstawania fazy C-S-H.
- Począwszy od 90-tego dnia hydratacji, w próbkach dojrzewających w 10% roztworze siarczynu sodu stwierdzono powstawa-

ettringite formation Fig. 21 [a] was observed in specimens having a 20% additive. It was found that the aggressive medium leads to the generation of formations harmful for both C-S-H gels and the concrete itself. Cracks in the mortar surface were observed with the increase in such structures. Approximately 9% reduction in the strength was observed due to ettringite formation, when compared to specimens cured in water.

nie ettringitu. Jego ilość rośnie przez całe 360 dni dojrzewania.

- W rocznych próbkach z cementu z 20% dodatkiem FA+BA+BFS stwierdzono niewielką zawartość taumazytu. Powodem jego powstawania była obecność siarczanów w środowisku dojrzewania próbek.

Podsumowując, w próbkach dojrzewających przez 2, 7 i 28 dni w wodzie stwierdzono krystaliczny portlandyt oraz żelową fazę C-S-H, także zawartość C-S-H po 90 dniach dojrzewania była większa. Po dłuższym czasie, w próbkach dojrzewających w 10% roztworze siarczanu sodu stwierdzono powstawanie ettringitu, spowodowane obecnością siarczanów. Niemniej jednak powstawanie portlandytu, który rzadko krystalizuje, stwierdzono również po 360 dniach dojrzewania.

Literatura / References

1. V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *Mater. J.* **88**, 186-196 (2011).
2. I. Demir, O. Sevim, E. Tekin, The effects of shrinkage-reducing admixtures used in self-compacting concrete on its strength and durability, *Constr. Build. Mater.* **172**, 153-165 (2018).
3. K.P. Mehta, Durability-critical issues for the future, *Concr. Inter.* **23**, 27-33 (1997).
4. I. Demir, S. Guzelkucuk, O. Sevim, Effects of sulfate on cement mortar with hybrid pozzolan substitution, *Eng. Sci. Techn. Int. J.* **21**, 3, 275-283, (2018).
5. N. Bouzoubaa, M.H. Zhang, V.M. Malhotra, Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash, *Cem. Concr. Res.* **31**, 10, 1393-1402 (2001).
6. D. Mostofinejad, F. Nosouhian, H. Nazari-Monfared, Influence of magnesium sulphate concentration on durability of concrete containing microsilica, slag and limestone powder using durability index, *Constr. Build. Mater.* **117**, 107-120 (2016).
7. H.Y. Aruntaş, The potential of fly ash usage in construction sector, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **21**, 193-203 (2006).
8. T.Y. Huang, P.T. Chiueh, S.L. Lo, Life-cycle environmental and cost impacts of reusing fly ash, *Resour. Conserv. Recy.* **123**, 255-260 (2017).
9. P.K. Mehta, *Concrete: Structure, properties and materials*, Prentice Hall, New York, U.S.A., 2005.
10. Neville AM, *Properties of concrete* (4th ed.), Longman, London, U.K., 1995.
11. Z. Yu, G. Ye, The pore structure of cement paste blended with fly ash, *Constr. Build. Mater.* **45**, 30-35 (2013).
12. Z. Yu, J. Ma, G. Ye, K. Van Breugel, X. Shen, Effect of fly ash on the pore structure of cement paste under a curing period of 3 years, *Constr. Build. Mater.* **144**, 493-501 (2017).
13. L.H. Martin, F. Winnefeld, E. Tschopp, C.J. Müller, B. Lothenbach, Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* **95**, 152-163 (2017).
14. I. Kalkan, J.H. Lee, Effect of shrinkage restraint on deflections of reinforced self-compacting concrete beams, *KSCE J. Civil Eng.* **17**, 1672-1681 (2013).

4. Conclusions

In the present study, the microstructure of the additive-free multicomponent cement specimens with and without 20% pozzolan [FA+BA+GBFS] were analyzed in detail, for curing times of 2, 7, 28, 90, 360-days. The most important findings of the study can be summarized as follows:

- SEM images showed that portlandite crystals generally are formed around the 2-, 7-days.
- C-S-H gel formation continued starting from the 2-days until 360-days. Although portlandite crystals were widespread in 2-days SEM images, they were replaced extensively by the C-S-H phase at the 7-days. Increased hydration time also was increasing the C-S-H phase.
- The content of the C-S-H phase was increased when the hydration was continued, as part of the microstructure analysis.
- Microstructure analyses showed the reduced quantity of pores in the multicomponent cement specimens, due to C-S-H phase formation.
- Ettringite crystallization was observed to start from 90-days in 10% sodium sulfate solution cure and continued in a gradually increasing manner at the 360-days.
- At the end of 360-days, a limited amount of thaumasite formation was observed in the 360-days SEM images of the multicomponent cement specimens, with 20% FA+BA+BFS, replacing cement. The reason behind this formation was the sulfate content of the curing agent.

In conclusion, portlandite crystals along with C-S-H gels were found in the specimens cured for 2, 7, and 28-days, in tap water. However, the quantity of the C-S-H phase was increased after the 90-days. In 10% sodium sulfate curing, on the other hand, ettringite formation was observed in the following days, due to the sulfate content of the curing fluid. Nevertheless, portlandite crystallization, which is not likely to form, was observed at the end of 360-days.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial assistance of the Kırıkkale University Scientific Research Centre provided under Project: 2011/73.

15. J. Yu, C. Lu, C.K. Leung, G. Li, Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash, *Constr. Build. Mater.* **147**, 510-518 (2014).
16. S. Miyazawa, T. Yokomuro, E. Sakai, A. Yatagai, N. Nito, K. Koibuchi, Properties of concrete using high C₃S cement with ground granulated blast-furnace slag, *Constr. Build. Mater.* **61**, 90-96 (2014).
17. B.S. Cho, H.H. Lee, Y.C. Choi, Effects of aluminate rich slag on compressive strength, drying shrinkage and microstructure of blast furnace slag cement, *Constr. Build. Mater.* **140**, 293-300 (2017).
18. W. Zhang, H. Choi, T. Sagawa, Y. Hama, Compressive strength development and durability of an environmental load-reduction material manufactured using circulating fluidized bed ash and blast-furnace slag, *Constr. Build. Mater.* **146**, 102-113 (2017).
19. A. Gholampour, T. Ozbakkaloglu, Performance of sustainable concretes Containing very high-volume class-F fly ash and ground granulated blast furnace slag, *J. Clean. Prod.* **162**, 1407-1417 (2017).
20. M. Rafieizonooz, J. Mirza, M.R. Salim, M.W. Hussin, E. Khankhaje, Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement, *Constr. Build. Mater.* **116**, 15-24 (2016).
21. M. Singh, R. Siddique, Properties of concrete containing high volumes of coal bottom ash as fine aggregate, *J. Clean. Prod.* **91**, 269-278 (2015).
22. A. Wongsas, Y. Zaetang, V. Sata, P. Chindaprasirt, Properties of lightweight fly ash geopolymer concrete containing bottom ash as aggregates, *Constr. Build. Mater.* **111**, 637-643 (2016).
23. C.J. Lynn, R.K.D. Obe, G.S. Ghataora, Municipal incinerated bottom ash characteristics and potential for use as aggregate in concrete, *Constr. Build. Mater.* **127**, 504-517 (2016).
24. Z. Owsiak, J. Zapala-Slaweta, The lithium nitrate effect on the concrete expansion caused by alkali-silica reaction in concrete of gravel aggregate, *Cement Wapno Beton*, **20**, (1), 25-31 (2015).
25. I. Demir, O. Sevim, I. Kalkan, Microstructural properties of lithium-added cement mortars subjected to alkali-silica reactions, *Sādhanā*, **43**, (7), 112 (2018).
26. I. Demir, O. Sevim, Effect of sulfate on cement mortars containing Li₂SO₄, LiNO₃, Li₂CO₃ and LiBr, *Constr. Build. Mater.* **156**, 46-55, (2017).
27. Z. Owsiak, P. Czalplik, Limitation of the effects at alkali-aggregate reaction in concrete by the addition of zeolite, *Cement Wapno Beton*, **18**, (5), 310-320, (2013).
28. P.K. Mehta, Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cem. Concr. Res.* **3**, 1-6 (1973).
29. TS EN 197-1, Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, Turkish Standard Institution, Ankara, 2012.
30. TS EN 196-1, Methods of testing cement-Part 1: Determination of strength, Turkish Standard Institution, Ankara, 2016.
31. ASTM C1012 / C1012M-15, Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A., 2015.
32. Ö. Sevim, İ. Demir, Optimization of fly ash particle size distribution for cementitious systems with high compactness *Constr. Build. Mater.* **195**, 104-114 (2019).
33. Ö. Sevim, İ. Demir, Physical and permeability properties of cementitious mortars having fly ash with optimized particle size distribution. *Cem. Concr. Comp.* **96**, 266-273 (2019).
34. S. Diamond w "Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties", *Proc.of Conf. at University of Sheffield*, April 1976, s. 2, Cement and Concrete Ass., Wexham Springs 1976.