

## Rozwój wytrzymałości na ściskanie naporzanych zapraw cementowych z dużą ilością popiołów lotnych mielonych na mokro

### Compressive strength development of steam cured cement paste with high volume wet-grinded coal fly ash

Hongbo Tan<sup>1</sup>, Xianyue Gu<sup>1</sup>, Xingyang He<sup>2\*</sup>, Zhongtao Luo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

<sup>2</sup> School of Civil Engineering, Architecture and Environment, Hubei University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

<sup>3</sup> School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, He Nan, P. R. China

\*corresponding author: Xingyang He; email: hexycn@163.com

#### Streszczenie

W badaniach przygotowano mieloną na mokro drobnoziarnistą zawiesinę popiołu lotnego. Wykonano spoiwa cementowo-popiołowe z 30%, 50% i 70% zawartością popiołu lotnego, o stosunku woda/spoiwo równym 0,5. Próbki najpierw naporzano w 60°C przez 20 godzin, następnie schładzano do temperatury pokojowej, w ciągu 4 godzin. W końcowym etapie próbki dojrzewały w warunkach normowych do 28 dnia hydratacji. Zbadano wytrzymałość na ściskanie po 1 i 28 dniach oraz proces hydratacji i strukturę porowatości, wykorzystując rentgenografię, analizę termiczną, skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego oraz porozymetrię ręciową. Wyniki pokazały, że jednodniowa wytrzymałość na ściskanie próbek zawierających do 50% DZPL była większa w porównaniu do zaczynu wzorcowego, w którym spoiwem był tylko cement. Wynika to z dużej aktywności i powierzchni właściwej popiołu lotnego, co spowodowało zwartą mikrostrukturę po naporzaniu. Dalszy wzrost wytrzymałości próbek dojrzewających po naporzaniu przez 28 dni, był zaskakująco mały. Zwiększenie wytrzymałości wynosiło 18% w przypadku 30% dodatku popiołu, 10% dla 50% dodatku oraz 11% po zastąpieniu 70% cementu popiołem. Wzrost wytrzymałości zapraw z popiołem mielonym na mokro, po dłuższym okresie dojrzewania, był znacznie mniejszy niż w przypadku zastosowania popiołu lotnego, który nie został poddany żadnej obróbce. Jednym z powodów była bardziej zwarta mikrostruktura zaczynów z popiołem mielonym na mokro, co utrudniało proces hydratacji cementu. Kolejnym powodem była mniejsza zawartość wodorotlenku wapnia, który jest substratem w reakcji pucolanowej popiołu.

**Słowa kluczowe:** popiół lotny z węgla, mielenie na mokro, wytrzymałość, hydratacja, duży udział popiołów lotnych

#### Summary

In this study, super fine fly ash slurry [WGFA] was prepared by wet grinding from the coal fly ash. Cement-fly ash binder with 30%, 50%, and 70% dosage of fly ash was designed, with a water/binder ratio of 0.5. The samples were firstly cured for 20 hours under steam curing at 60°C and then cooled to room temperature within 4 hours, followed by further curing to 28 days of age under standard curing condition. The compressive strength at 1 day and 28 days were examined, and the results were discussed in terms of hydration process and pore structure, which were evaluated by XRD, TG, SEM, NMR, and MIP. The results showed that 1 day compressive strength of the system with up to 50% WGFA was higher than that of the cement system. The reason was due to the high reaction activity of WGFA under steam curing and the excellent filling effect of fine particles. However, further curing to 28 days, the strength increase was surprisingly unacceptable, with an increase by 18% at 30% dosage, by 10% at 50% dosage, and by 11% at 70% dosage. These increases were much less than that in raw fly ash system. One reason was due to the denser structure which hindered the transportation of ions and water molecules for further hydration; the other reason was because of very little calcium hydroxide in the system, to activate the pozzolanic reaction of fly ash.

**Keywords:** coal fly ash; wet grinding; strength; hydration; high volume fly ash

## 1. Wprowadzenie

Betony prefabrykowane mają szerokie zastosowanie w budownictwie na całym świecie ze względu na dobrą, jakość, zwiększenie wydajności wznoszenia konstrukcji, oszczędność materiałów i ekologiczny proces budowlany. Beton prefabrykowany powstaje w wieloetapowym procesie obejmującym mieszanie, formowanie, naparzenie parą o temperaturze 60°C - 65°C, rozformowanie oraz dojrzewanie w wodzie. Wśród nich proces rozformowania determinuje, w pewnym sensie, wydajność produkcji ze względu na cykliczne wykorzystanie form. Z wieloletniego doświadczenia producentów prefabrykatów wynika, że nie można rozpocząć procesu rozformowania elementów, jeśli wytrzymałość na ściskanie betonu nie przekroczy 15 MPa. Z tego względu wprowadzanie dodatków mineralnych, między innymi popiołu lotnego [FA], w procesie produkcji (1, 2, 3) jest bardzo ograniczone. Na ogół ich udział masowy jest mniejszy od 15%, czyli jest znacznie mniejszy niż podczas produkcji betonu towarowego. Od producentów prefabrykatów oczekuje się zwiększenia udziału dodatków mineralnych, z uwagi na poprawienie trwałości betonu w długoletniej eksploatacji oraz zmniejszenia oddziaływania na środowisko naturalne (4-7).

Wykorzystanie popiołów lotnych w produkcji betonu niesie za sobą zmniejszenie kosztów produkcji i ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> (8-11), a także poprawę podstawowych właściwości betonu, przede wszystkim zmniejszenie wydzielonego ciepła hydratacji, ograniczenie skurczu (12-14) oraz zwiększenie trwałości (15-20). Wczesna wytrzymałość spoiw o dużym udziale popiołów lotnych nie jest w większości przypadków wystarczająca, aby sprostać wymaganiom stawianym prefabrykatom betonowym. W związku z tym badania nad rozwojem wczesnej wytrzymałości cementów z dużym udziałem popiołów lotnych [DUPL] budzą coraz większe zainteresowanie wśród badaczy w świecie naukowym i technologicznym w przemyśle (21-23). Z punktu widzenia hydratacji wczesny rozwój wytrzymałości cementu zależy od szybkości jego hydratacji i od reakcji pucolanowej popiołu (24-26). W literaturze można znaleźć informacje dotyczące poprawy reaktywności FA, w tym aktywację chemiczną i aktywację fizyczną. W aktywacji chemicznej wykorzystuje się różne domieszki do przyspieszenia rozpuszczania i depolimeryzacji powierzchni ziaren popiołu lotnego oraz przejścia jonów do fazy ciekłej. Wykorzystuje się do tego celu m. in. siarczan sodu (27-29), nanokrzemionkę (30-32), organiczne związki sodu i potasu (33-36) i wiele innych. Aktywacja fizyczna polega na mieleniu, ponieważ drobniejsze ziarna mają większą aktywność pucolanową. Na początku reakcji pucolanowej rozpuszczone jony gromadzą się na powierzchni popiołu, po czym następuje natychmiastowe wytrącanie hydratów. Z biegiem czasu warstwa hydratów otacza ziarna popiołu, a reakcja znajdującej się wewnątrz fazy szklistej jest utrudniona i kontrolowana przez dyfuzję (37). Rozdrabnianie aktywnego popiołu zwiększa rozwinięcie powierzchni reaktywnych składników, których powierzchnia może brać udział w reakcji z wodą, już we wczesnym etapie hydratacji (38, 39). Oznacza to, że tworzy się więcej produktów reakcji pucolanowej.

Podczas mielenia na sucho zawartość drobnych ziaren może ulec zwiększeniu dzięki wydłużeniu czasu mielenia i zastosowaniu

## 1. Introduction

The cast concrete structure has been widely employed in building construction all over the world, because of high-quality guarantee, high construction efficiency, saving materials, and green construction process with a low environmental load. Generally, precast concrete is prepared in the process of mixing, casting, steam curing at 60-65°C, demoulding, and standard curing or water curing. Among these, the demoulding process determines the productivity in some sense, because of the circular use of the moulds. Based on our experience, the demoulding process cannot be carried out unless the compressive strength of the concrete could reach more than 15 MPa. In order to ensure the early strength to meet this requirement as soon as possible (1), the use of supplementary cementitious materials [SCM], such as coal fly ash [FA] (2, 3), is very limited, generally less than 15%. This is far less than the current level in ready-mixed concrete. However, to meet the requirements of green building materials and ensure good performance under long-time service, the use of SCM expects to be promoted (4-7).

As a by-product from the coal-fired plant, the use of FA in concrete not only saves the cost of concrete and reduces the CO<sub>2</sub> emission (8-11), but also obviously improves the basic performance of concrete, such as reducing hydration heat, reducing the shrinkage (12-14), and promoting the durability, with notable economic and environmental benefits (15-20). However, the early strength of high-volume FA binders is not high enough for the requirement in most cases. Accordingly, studies on the early strength development of high-volume fly ash cement systems [HVFC] arouse more and more attention in research and industrial fields (21-23). From the point of view of hydration, early strength development of HVFC depends on cement hydration and the pozzolanic reaction of FA (24-26). Many attempts have been done in the literature to improve the reactivity of FA, including chemical activation and physical activation. Chemical activation was reported to use chemicals to accelerate the depolymerization of the surface structure of FA and the ions dissolution into liquid phase, such as sodium sulfate (27-29), nano-silica (30-32), organic alkali (33-36), etc. Physical activation was involved in grinding, as the finer particles exhibited higher pozzolanic reaction activity. Specifically, at the beginning of the pozzolanic reaction of FA, the dissolved ions are concentrated on the surface of the particles, followed by the precipitation almost immediately. With time going on, the surface would be covered, and the reaction of the inside vitreous phase was increasingly difficult (37), despite the fact that water and ions possibly penetrated through the newly formed layers and some reactions might happen. By grinding to small particles, the active component inside the FA spherical structure could be exposed to take a part in reaction directly at an early age (38, 39). That is to say, more reaction points could be produced.

In the dry-grinding system, the fineness is reduced significantly by prolonging the grinding time and the use of grinding aid agent (40-42). Superfine FA with median particle size  $D_{50} = 2.27 \mu\text{m}$  was prepared by a laboratory size eccentric vibratory mill [SIEBTECHNIK, ESM 234, Germany] grinding for 90 min, and particle size less

domieszki wspomagającej mielenie (40-42). Bardzo drobny popiół lotny o medianie wielkości cząstek  $D_{50} = 2,27 \mu\text{m}$  otrzymano mieląc materiał przez 90 minut w warunkach laboratoryjnych, w mimośrodowym młynie wibracyjnym [SIEBTECHNIK, ESM 234, Niemcy]. Popiół o wielkości ziaren mniejszej od  $5 \mu\text{m}$  był bardziej reaktywny w porównaniu z popiołem niemielonym (43). Autorzy otrzymali ziarna o wymiarze  $D_{50}$  mniejszym niż  $3 \mu\text{m}$ , w przypadku mielenia na mokro (44-48). Wydajność mielenia na mokro jest większa i zużycie energii mniejsze, ponieważ cząsteczki wody w młynie adsorbują się na powierzchni ziaren i zmniejszają ich energię powierzchniową, utrudniając w ten sposób aglomerację (49, 50). Jak wiadomo popioły lotne składają się z fazy amorficznej, faz krystalicznych oraz części niespalonych (51). Szybkość rozpuszczania poszczególnych składników popiołu oraz stężenie jonów w fazie ciekłej, odgrywa kluczową rolę w szybkości reakcji. Mielenie popiołów lotnych na mokro sprzyja powstawaniu aktywnych centrów, co zwiększa ich reaktywność i przyspiesza rozpuszczanie ziaren. Należy jednak zwrócić uwagę na problemy technologiczne wytwarzania takich szlamów oraz ich transport i przechowywanie drobno zmielonego popiołu lotnego. W warunkach, w których proces rozdrabniania i stosowanie mielonego na mokro popiołu będzie odbywać się w jednej wytwórni, można uniknąć problemu transportu i długotrwałego przechowywania.

Zawiesinę drobno zmielonego popiołu lotnego [ZDZPL] otrzymano poprzez mielenie na mokro w młynku laboratoryjnym. Wykonano spoiwa cementowo-popiołowe z 30%, 50% i 70% zawartością popiołu lotnego niemielonego [NPL] oraz mielonego na mokro [DZPL]. Próbkę najpierw naparzano przez 20 godzin w celu zwiększenia wytrzymałości wczesnej, które następnie dojrzewały w warunkach normowych przez 28 dni. Zbadano wytrzymałość na ściskanie po 1 i 28 dniach dojrzewania oraz proces hydratacji i strukturę porowatości, stosując następujące metody: rentgenografię, analizę termiczną, skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego oraz porozymetrię rtęciową. Wyniki dostarczyły ważnych informacji, dotyczących stosowania bardzo drobnego FA w prefabrykacjach betonowych.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

#### 2.1.1. Cement i popiół lotny

W badaniach wykorzystano cement portlandzki CEMI 42.5, zgodny z wymaganiami chińskiej normy GB175-2007 oraz popiół lotny gatunku F-II, zgodny z wymaganiami normy GB-T 1596-2005.

than 5 mm showed considerably higher reactivity in comparison with raw FA (43). Particles with  $D_{50}$  less than  $3 \mu\text{m}$  could also be obtained by the wet-grinding process, which has been proved in our previous studies (44-48). By contrast, lower energy consumption and higher grinding efficiency were found in wet grinding, because water molecules present in the grinding system could adsorb onto the surface of particles and reduce the surface energy of fine particles, thereby hindering its self-aggregation (49, 50). Furthermore, FA was reported to compose of crystalline minerals, unburnt components, and amorphous phases (51). The dissolution of ions into the liquid phase should take place as a precondition. In the wet-grinding process, the ions dissolution would be obviously accelerated, and high content hydration point on the surface would be produced, which would promote the reactivity of FA. Additionally, the transport and storage of wet-grounded FA [WGFA] slurry should be considered. It was expected that the grinding process and the use of WGFA would be done at the same place, and in this case, the problem of transport and long-time storage could be avoided.

In this study, a lab-made mill was used to conduct wet grinding, and superfine fly ash slurry was obtained. The cement-FA system with 30%, 50%, and 70% replacement ratio of FA was designed. Steam curing for 20 h was firstly used to promote the early strength, followed by standard curing up to 28 days. 1 day and 28 days compressive strength was examined, and the results were discussed in terms of hydration products, pore structure, and hydration process by XRD, TG, NMR, MIP, and SEM. Such results offered a useful experience for the use of superfine fly ash in precast concrete.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

#### 2.1.1. Cement and fly ash

An ordinary Portland cement CEMI 42.5, in agreement with the requirements of Chinese standard GB175-2007, and fly ash Grade-F-II, in accordance with the requirements of Chinese standard GB-T 1596-2005, were used in this study. Chemical compositions of the raw materials, obtained by XRF, and the properties of cement are shown in Table 1 and Table 2.

#### 2.1.2. Preparation of wet-ground FA

WGFA was obtained from the wet-grinding mill system (44, 50). Polycarboxylate superplasticizer [PCE, solid content 40%] was employed to improve the rheological performance of WGFA slurry (52, 53).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I POPIOŁU LOTNEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND FLY ASH

Component	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI
Cement, %	24.08	58.24	4.72	2.46	1.95	0.27	1.02	2.31	3.82
Popiół lotny/ FA, %	48.33	4.12	31.69	4.14	0.50	0.37	1.34	1.37	5.97

Czas wiązania / Setting time, min		Stażość objętości / Soundness	Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa		
Początek / Initial	Koniec / Final		1 day	7 days	28 days
192	285	normowa / qualified	13.2	35.6	45.5

Skład chemiczny surowców określony metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz właściwości cementu przedstawiono w tablicach 1 i 2.

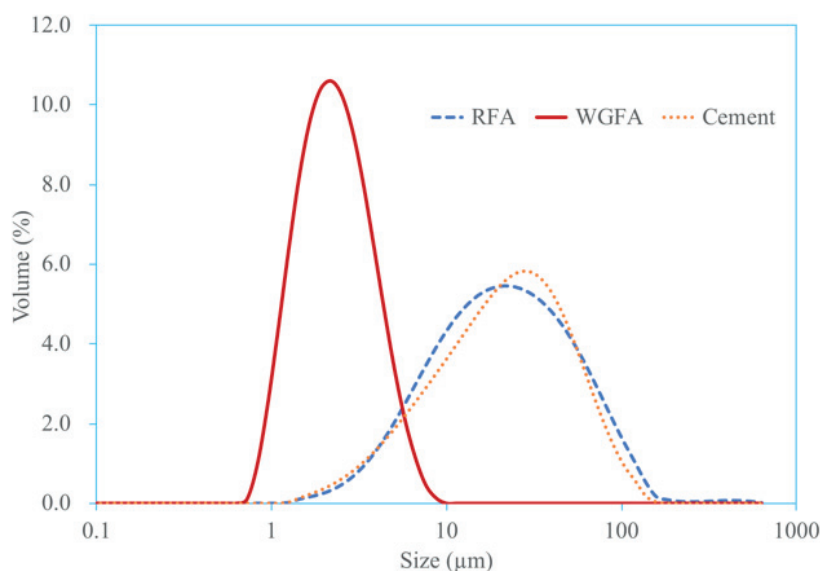
2.1.2. Przygotowanie szlamu z mielonego na mokro popiołu lotnego [DZPL]

Szlam otrzymano mieląc na mokro popiół w młynku laboratoryjnym (44, 50). W celu poprawienia właściwości reologicznych i stabilności DZPL dodano superplastyfikator polikarboksyłanowy [PCE, zawartość fazy stałej 40%] (52, 53).

Przygotowano 50 kg wody, 100 kg popiołu lotnego i 0,125 kg domieszki upłynniającej PCE. Po wstępnej homogenizacji trwającej 30 minut, mieszaninę przepompowano do młyna i mielono przez 2 godziny. Następnie oddzielono mielniki i gotowy DZPL zastosowano do badań. Rozkład wielkości ziaren popiołu przed [NPL] i po mieleniu [DZPL] wyznaczono za pomocą granulometru laserowego, a wyniki przedstawiono na rysunku 1 i w tablicy 3. Wartość  $D_{50}$  popiołu niemielonego wynosiła 19,7  $\mu\text{m}$ , podczas gdy dla mielonego 2,7  $\mu\text{m}$ . Morfologię ziaren popiołów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i przedstawiono na rysunku 2. W trakcie mielenia nie uwzględniono zmian masy związanej z utratą wody. W zawieszynie DZPL stosunek masowy woda/popiół był stały i wynosił 0,5. W doświadczeniach uwzględniano wodę znajdującą się w zawieszynie.

2.1.1. Przygotowanie próbek

Do badań wytrzymałości na ściskanie wykonano zaprawy, w których 30%, 50% i 70% cementu zostało zastąpione przez NPL i DZPL. Zaprawę przygotowano zachowując stosunek masowy spoiwo/piasek 1:3, a woda/spoiwo 0,5. Do zaprawy dodano domieszkę upłynniającą umożliwiającą uzyskanie rozplwywu  $180 \pm 5$  mm. Zaformowano próbki o wymiarach 40 mm  $\times$  40 mm  $\times$  40 mm. Zaprawy dojrzewały 20 godzin w komorze o wilgotności względnej RH > 97% i temperaturze  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . Następnie schładzano je do temperatury pokojowej i wyjmowano z form. Określono wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu. Pozostałe próbki dojrzewały przez następne 27 dni w komorze o wilgotności względnej RH > 90% i temperaturze  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , następnie badano wytrzymałość na ściskanie, po 28-dniach. Dla każdej próbki wytrzymałości na ściskanie była średnią z 3 pomiarów.



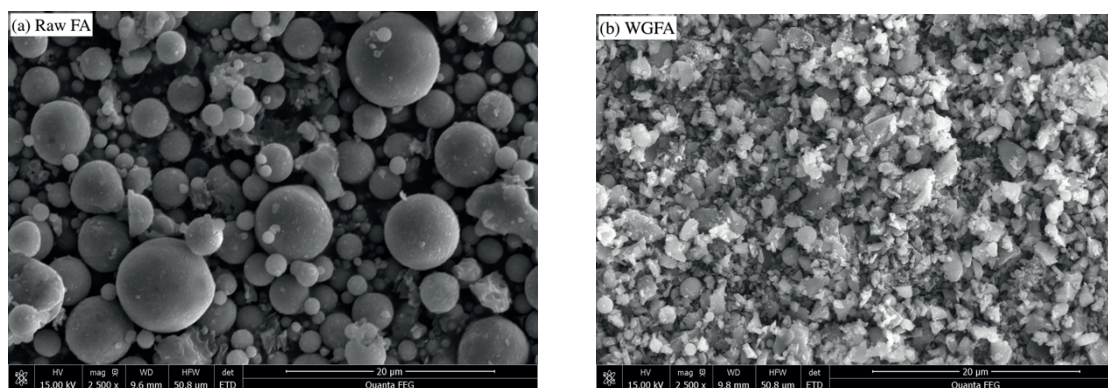
Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren cementu i popiołu lotnego przed [NPL] oraz po mieleniu [DZPL].

Fig. 1. The particle size distribution of raw [FA] and wet grinded [WGFA] fly ash

Water [50 kg], FA [100 kg], and PCE admixture, [0.125 kg] were weighted and mixed in advance. After being mixed for 30min, the mixture was pumped to the mill and ground for 2 h. Then, the grinding media was separated, and the WGFA slurry was prepared. The particle size distribution of raw FA [RFA] and WGFA were assessed with a laser particle size analyzer, and the results are presented in Figure 1 and Table 3.  $D_{50}$  of RFA was 19.7  $\mu\text{m}$ , while that for WGFA was 2.7  $\mu\text{m}$ . SEM was used to illustrate the morphology of these FA, and the images are showing in Figure 2, which provided the supplementary evidence to support the particle size distribution. It was noted that the water loss in the process of milling was not considered. There was a constant water/FA ratio of 0.5 in WGFA slurry. In the following experiments, the water in the slurry was taken into account.

2.1.1. Samples preparation

30%, 50%, and 70% replacement of cement by RFA and WGFA were designed for the measurement of compressive strength. The mortar was prepared with the binder/sand mass ratio of 1:3 and a water/binder mass ratio of 0.5. PCE was added to control the fluidity at the same level (i.e.  $180 \pm 5$  mm). Samples with a size of 40  $\times$  40  $\times$  40 mm were cast. Then, these samples were cured in a curing box with > 97% R.H. and  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  for 20 h. After that, they were cooled to room temperature and demoulded. Then, the compressive strength after 1 day was determined. Other samples



Rys. 2. Obraz SEM niemielonego popiołu lotnego [po lewej] i mielonego na mokro popiołu lotnego [po prawej]

Fig. 2. SEM image of raw fly ash [left] and wet-ground fly ash [right]

Zaczyny zostały przygotowane i poddane temu samemu procesowi naparzenia i późniejszego dojrzewania w warunkach analogicznych jak zaprawy. Próbki po 1 i 28 dniach zanurzone w etanolu w celu zatrzymania hydratacji, następnie suszono pod próżnią w 25°C, przez 8 godzin. Fragmenty zaczynów posłużyły do obserwacji mikroskopowych oraz do zbadania rozkładu wielkości porów. Próbki do badań rentgenowskich, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy termicznej zostały zmielone do maksymalnego wymiaru ziarna 45 μm.

## 2.2. Metody badań

### 2.2.1. Porozymetria rtęciowa

Rozkład wielkości porów badano metodą porozymetrii rtęciowej, aparatem Poremaster GT-60. Kąt zwilżania przyjęto jako równy 140°. Najpierw zastosowano niskociśnieniową porozymetrię od początkowego ciśnienia 6,9 kPa do 179 kPa, a następnie wysokiociśnieniową do 216 MPa.

Podczas pomiaru rozkładu wielkości porów metodą porozymetrii rtęciowej zależność ciśnienia zewnętrznego, przyłożonego w celu wtłoczenia określonej objętości rtęci, od powierzchni porów była zgodna z równaniem 1:

$$dW = -PdV = -\gamma_L \cos\theta dS \quad (1)$$

gdzie:

W - energia powierzchniowa porów,

P – ciśnienie hydrostatyczne rtęci,

V - objętość rtęci w porach.

$\gamma_L$  - napięcie powierzchniowe rtęci,

$\theta$  - kąt zwilżania rtęcią próbki,

S - powierzchnia porów.

Analiza powierzchni porów wykazuje cechy samopodobieństwa. Dlatego też fraktal powierzchniowy jest zwykle używany do opisu fraktalnej struktury porów w materiałach cementowych, a wymiar fraktali powierzchni [Ds.] jest przydatnym parametrem odzwierciedlającym złożoną strukturę porów w stwardniałych materiałach cementowych. Jego wartość przypada zwykle pomiędzy 2 a 3.

Tablica 3 / Table 3

### UZIARNIENIE POPIOŁÓW LOTNYCH

#### GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF FLY ASHES

Component	D <sub>10</sub> , μm	D <sub>50</sub> , μm	D <sub>90</sub> , μm
Cement	5.61	21.8	70.3
Popiół lotny niemielony / RFA	5.71	19.7	63.8
Mielony na mokro popiół lotny/WGFA	1.60	2.67	4.48

were further cured in a chamber with > 90% R.H. and 20 ± 1°C for 27 days, and then the compressive strength was tested and the result was recorded as 28-day strength. For each group, three specimens were measured, and the strength value was the average.

The pastes were prepared and curing in the same condition as the mortar. At the age of 1 d and 28 d, the samples were crushed into small pieces, followed by being immersed in anhydrous ethanol to stop hydration. After that, they were dried in a vacuum at 25°C for 8 h. These small pieces were prepared for the measurements of SEM and pore structure. And other small pieces were grinded to pass the 45-μm sieve for the tests of XRD, TGA and NMR.

## 2.2. Test methods

### 2.2.1. Mercury Intrusion Porosimetry [MIP]

The pore structure was evaluated by mercury intrusion porosimetry, using Poremaster GT-60 porosimeter. The contact angle was 140°. A low-pressure porosimetry from initial pressure of 1.0 psi up to 26 psi was firstly used, followed by a high pressure up to 31400 psi.

During the process of the measurement of MIP, the work done by external pressure on mercury was equal to the surface energy increased by pores, shown as follow (Eq. 1):

$$dW = -PdV = -\gamma_L \cos\theta dS \quad (1)$$

where:

W – the surface energy of the pores,

P – the pressure of mercury,

Wymiar fraktalny można wyprowadzić z danych uzyskanych w trakcie pomiaru metodą porozymetrii rtęciowej, a szczegółowe wyprowadzenie można znaleźć w literaturze (54-56). Zależność skumulowanej energii powierzchniowej  $W_n$  i skumulowanej powierzchni rtęci  $Q_n$  można wyrazić za pomocą równania 2; natomiast  $W_n$  i  $Q_n$  można wyznaczyć za pomocą równań 3 i 4:

$$\text{Log}W_n = \text{Log}Q_n + C \quad (2)$$

$$W_n = \sum_{i=1}^n P_i \Delta V_i \quad (3)$$

$$Q_n = r_n^{2-D_s} V_n^{3/D_s} \quad (4)$$

gdzie:

$V_n$  - objętość rtęci w porach,

$r_n$  - najmniejszy promień porów,

$C$  - stała,

$P_i$  i  $V_i$  - ciśnienie rtęci i objętość porów w kroku  $i$ ,

$D_s$  - fraktalny wymiar powierzchni porów.

Podstawiając dane do równania 2 można wyrazić je za pomocą równania 5. Wymiar fraktalny powierzchni porów odczytano z nachylenia krzywej  $\log(V_n^{1/3}/r_n)$  względem  $\log(W_n/r_n^2)$ . Współczynnik korelacji był większy od 0,99 [57, 58].

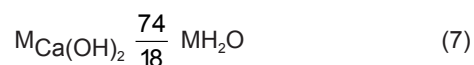
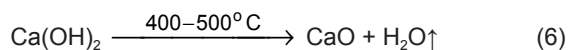
$$\log\left(\frac{W_n}{r_n^2}\right) = D_s \log\left(\frac{V_n^{3/D_s}}{r_n}\right) + C \quad (5)$$

### 2.2.2. Analiza składu fazowego

Skład fazowy zaczynów oznaczono rentgenograficznie stosując aparat Rigaku D/Max-RB i promieniowanie  $\text{Cu K}\alpha$ , oraz prędkości przesuwu  $4^\circ/\text{min}$  i kroku  $0,02^\circ$ . Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kąta  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $60^\circ$ .

Morfologię hydratów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową, QUANTA FEG 450.

Analizę termogravimetryczną przeprowadzono kompleksowym analizatorem termicznym Netzsch STA449F3, od temperatury pokojowej do  $1000^\circ\text{C}$ , przy szybkości wzrostu temperatury  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Strata masy przy  $400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  była związana z rozkładem wodorotlenku wapnia [równanie 6]. Zawartość CH obliczono za pomocą równania 7:



gdzie:

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ : masa wodorotlenku wapnia;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ : strata masy w zakresie temperatury  $400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ;

$V$  – the intruded mercury volume,

$\gamma_L$  – the surface tension of mercury,

$\theta$  – the contact angle of mercury with the surface of the pore,

$S$  – the surface area of the pore.

Surface fractal denoted that the porous material had an irregular self-similar pore surface. Therefore, surface fractal was usually used to describe the fractal texture of pore structure in cementitious materials, and the surface fractal dimension ( $D_s$ ) was a valuable parameter, to reflect the complex pore structure in hardened cementitious materials, whose value was 2-3. The fractal dimension can be derived from the MIP data, and the specific derivation can be based on the literature (54-56): the accumulated intrusion surface energy  $W_n$ , and the accumulated mercury intrusion surface  $Q_n$  could be expressed as Eq. 2; and  $W_n$  and  $Q_n$  can be expressed as Eq. 3 and Eq. 4:

$$\text{Log}W_n = \text{Log}Q_n + C \quad (2)$$

$$W_n = \sum_{i=1}^n P_i \Delta V_i \quad (3)$$

$$Q_n = r_n^{2-D_s} V_n^{3/D_s} \quad (4)$$

where:

$V_n$  – the accumulated mercury volume,

$r_n$  – the smallest pore radius,

$C$  – a constant,

$P_i$  and  $V_i$  – the mercury pressure and the intruded pore volume at step  $i$ ,

$D_s$  – the fractal dimension of the pore surface.

Therefore, Eq. 2 could be expressed as Eq. 5. The fractal dimension of the pore surface could be obtained by the slope of the curve  $\log(V_n^{1/3}/r_n)$  versus  $\log(W_n/r_n^2)$ . Larger than 0.99 of the correlation coefficient was controlled [57, 58].

$$\log\left(\frac{W_n}{r_n^2}\right) = D_s \log\left(\frac{V_n^{3/D_s}}{r_n}\right) + C \quad (5)$$

### 2.2.2. Phase analysis

The hardened paste was analyzed with an X-ray diffractometer [XRD, Rigaku D/Max-RB]. The measurement was carried out with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation and a current of 40 mA and 40 kV, at a speed of  $4^\circ/\text{min}$  and a step of  $0.02^\circ$ . The testing range was from  $5^\circ$  to  $60^\circ$ .

Morphology of hydrates was observed using Field Emission Scanning Electron Microscope [FE-SEM], QUANTA FEG 450.

TGA was carried out with the comprehensive thermal analyzer Netzsch STA449F3, with the temperature range from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$  and the temperature rising rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The mass loss at  $400-500^\circ\text{C}$  was related to the decomposition of CH (Eq. 6); the content of CH was calculated as follow (Eq. 7):

### 2.2.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Do opisu struktury żelu C-S-H zastosowano magnetyczny rezonans jądrowy, wykorzystujący rotację próbki pod kątem magicznym względem linii pola magnetycznego [MAS-NMR], za pomocą którego zbadano jądra  $^{29}\text{Si}$ . Na widmie NMR występują pasma  $Q^n$  [ $n = 0, 1, 2, 3$  i  $4$ ] reprezentujące tetraedr  $[\text{SiO}_4]$  w różnym środowisku chemicznym. Rzędowość tetraedrów w bezwodnych fazach cementu można określić jako  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ; w hydratách zazwyczaj  $Q^2$  (Al); natomiast  $Q^3$  i  $Q^4$  odnoszą się do tetraedru w popiele lotnym.

Badania  $^{29}\text{Si}$ -NMR przeprowadzono za pomocą spektrometru Bruker Advance III400. Jako wzorzec  $^{29}\text{Si}$  zastosowano tetrametylosilan. Dane zostały przetworzone za pomocą komercyjnego pakietu oprogramowania. Do dekonwolucji widm  $^{29}\text{Si}$  NMR zastosowano matematyczne dopasowanie kształtu pasm do krzywej rozkładu Gaussa. Długość głównego łańcucha krzemotlenowego [MCL] w żelu C-S-H i stosunek podstawienia Si przez Al obliczono za pomocą równań 8 i 9 [59–61]

$$\text{MCL} = \frac{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 3I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1)} \quad (8)$$

$$\text{Al/Si} = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]} \quad (9)$$

$$\text{Al/Si} = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]} \quad (9)$$

Stopień hydratacji cementu  $D_C$  i popiołu lotnego  $D_{FA}$  określono równaniami 10 i 11:

$$D_C(\%) = \left(1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)}\right) \times 100\% \quad (10)$$

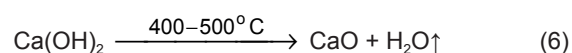
$$D_{FA}(\%) = \left(1 - \frac{I(Q^3 + Q^4)}{I_0(Q^3 + Q^4)}\right) \times 100\% \quad (11)$$

gdzie  $I(Q^n)$  i  $I_0(Q^n)$  oznaczają odpowiednio intensywności sygnałów  $Q^n$  w zhydratyzowanej i niezhydratyzowanej próbce.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw z różnym dodatkiem popiołów lotnych przedstawiono na rysunku 3. Po naporowaniu niskoprężnym zapraw przez 1 dzień, wytrzymałość zmniejszała się wraz ze zwiększaniem się dodatku niezmielonego popiołu lotnego. Zaprawa wzorcowa miała wytrzymałość 28,8 MPa, a dodatek 30% NPL zastępującego cement zmniejszył wytrzymałość do 19,2 MPa, co stanowiło tylko 67% wytrzymałości zaprawy wzorcowej. Wytrzymałość zaprawy zawierającej 70% NPL odpowiadała 31% wartości wytrzymałości dla zaprawy wzorcowej.



$$M_{\text{Ca(OH)}_2} \frac{74}{18} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

where:

$M_{\text{Ca(OH)}_2}$ : the mass of CH;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ : the mass loss at 400-500 °C;

### 2.2.3. Nuclear Magnetic Resonance

$^{29}\text{Si}$  magic-angle spinning nuclear magnetic resonance [MAS-NMR] was adopted to describe the structure of C-S-H gel. In  $^{29}\text{Si}$  NMR curve,  $Q^n$  [ $n = 0, 1, 2, 3$ , and  $4$ ] represent silicon-oxygen tetrahedron structure with a different chemical environment.  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedron in unhydrated cement phases can be reflected from  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , and  $Q^2(\text{Al})$  represent the Si-O tetrahedron in hydrates;  $Q^3$  and  $Q^4$  relate to Si-O tetrahedron in FA.

In this study,  $^{29}\text{Si}$ -NMR was conducted with a Bruker Advance III400 spectrometer. The standard  $^{29}\text{Si}$  used in this study was tetramethylsilane. The data was processed with a commercial software package. The peak sharp in the fitting curve was constrained by the Gaussian function to be in line with the observed curve. The main chain length [MCL] of C-S-H gel and the substitution ratio of Si by Al was calculated as Eq. 8 and Eq. 9 [59-61]:

$$\text{MCL} = \frac{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 3I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1)} \quad (8)$$

$$\text{Al/Si} = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]} \quad (9)$$

$$\text{Al/Si} = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]} \quad (9)$$

Hydration degree of cement ( $D_C$ ) and FA ( $D_{FA}$ ) was also shown as Eq. 10 and Eq.11:

$$D_C(\%) = \left(1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)}\right) \times 100\% \quad (10)$$

$$D_{FA}(\%) = \left(1 - \frac{I(Q^3 + Q^4)}{I_0(Q^3 + Q^4)}\right) \times 100\% \quad (11)$$

where  $I(Q^n)$  and  $I_0(Q^n)$  meant the intensities of  $Q^n$  signals in hydrated samples and unhydrated samples.

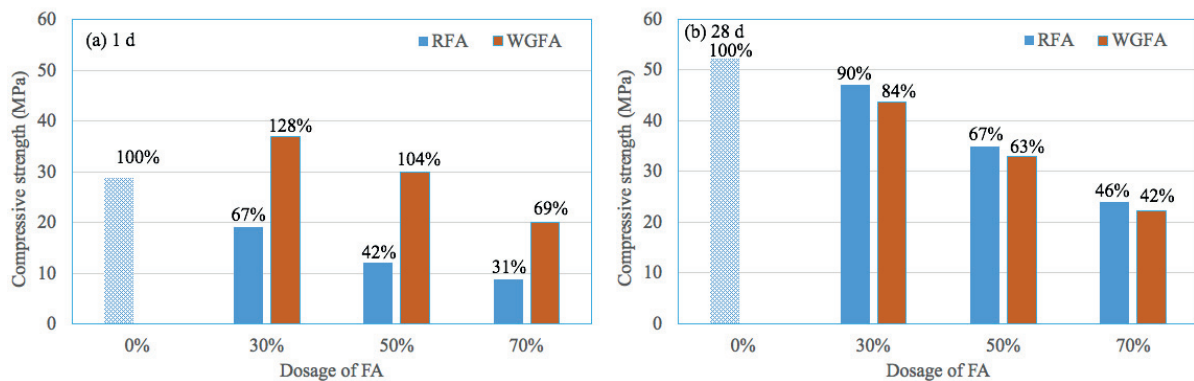
Inaczej prezentują się wyniki wytrzymałości dla zapraw z mielonym popiołem. Popiół mielony na mokro zwiększył wytrzymałość o 28% w przypadku 30% zamiany oraz o 4% kiedy zastąpiono 50% cementu popiołem. Wprowadzenie aż 70% DZPL spowodowało znaczne zmniejszenie wytrzymałości w porównaniu do zaprawy wzorcowej, ale wytrzymałość ta była i tak znacznie większa niż analogicznej zaprawy z popiołem niemielonym. Po dodaniu DZPL w ilości do 50%, pomimo małej zawartości klinkieru portlandzkiego, wytrzymałość po jednodniowym naparzeniu była tak duża jak zaprawy wzorcowej bez popiołu.

Wytrzymałość próbki wzorcowej po 28 dniach wynosiła 52,3 MPa. Zastąpienie 30%, 50% i 70% cementu popiołem niemielonym zmniejszyło wytrzymałość odpowiednio o 10%, 33% i 54%. Analogiczne zaprawy z popiołem mielonym miały o 16%, 37% i 58% mniejszą wytrzymałość. Spowodowane jest to efektem zastąpienia cementu, popiołem o mniejszej aktywności, co oznacza, że udział faz klinkierowych w badanych zaprawach z popiołami był znacznie mniejszy.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Compressive strength

The compressive strength of the cement-FA system was studied and the results are shown in Fig. 3. Under steam curing for one day, in the cement-RFA system, the strength was reduced with the increasing dosage of RFA. The reference mortar reached 28.8 MPa, while 30% replacement of RFA reduced the strength to 19.2 MPa, which was only 67% of the reference. For 70% replacement, strength was 31% of reference. However, the influence of WGFA on the investigated system was obviously different. WGFA increased the strength by 28% in a 30% replacement system and by 4% in a 50% replacement system. In a 70% replacement system, the strength was lower than the reference but much higher than that in the RFA system. Surprisingly, with the dosage up to 50%, despite the relatively lower content of Portland clinker in the system, the strength under steam curing for one day also reached the strength as high as the cement.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie naparzanych zapraw cementowo-popiołowych

Fig. 3. Compressive strength of C-FA system with steam curing

Interesujące są zmiany wytrzymałości po procesie naparzenia tj. od 1 do 28 dni dojrzewania. Wyniki przedstawiono w tablicy 4. W zaprawie wzorcowej wytrzymałość po 28 dniach zwiększyła się o 82% względem wytrzymałości po 1 dniu. Wraz z dodatkiem NPL w zaprawie, współczynnik wzrostu znacznie się zwiększył, podczas gdy w zaprawach z DZPL odnotowano niewielkie tylko zwiększenie wytrzymałości. Przy 30% dodatku NPL wytrzymałość zwiększyła się o 145%, zaś dla 30% dodatku DZPL o 18%. Dodatek 50% popiołu w zaprawie spowodował znaczne zmiany w wytrzymałości względnej. Wytrzymałość po 28 dniach względem 1-dniowej wynosiła 189% dla NPL, podczas gdy tylko 10% dla DZPL. Dodanie 70% popiołu spowodowało zmianę o 170% i 11% odpowiednio dla NPL i DZPL.

Na podstawie dotychczasowych badań można wyciągnąć wniosek, że DZPL wpływa korzystnie na wytrzymałość w warunkach naparzenia niskoprężnego, podczas gdy przyrost wytrzymałości od 1 dnia do 28 dni był mniejszy w porównaniu z zaprawami z NPL. Oznacza to, że w zaprawach, w których zastosowano spoiwo mieszane cement-popiół, mielenie na mokro powoduje zwiększenie

Furthermore, at the age of 28 days, the strength of the reference is 52.3 MPa. 30%, 50%, and 70% replacement of cement with RFA reduced the strength by 10%, 33%, and 54%. However, these for WGFA were by 16%, and 37%, and 58%. The reason was that the replacement of cement by FA reduces the amount of cement minerals in the whole system.

Additionally, the increase in strength from 1-day age to 28-day age is of great interest, and the results are shown in Table 4. In

Tablica 4 / Table 4

WZGLĘDNE ZWIĘKSZENIE WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE POMIĘDZY 1 A 28 DNIEM DOJRZEWANIA.

STRENGTH INCREASE RATIO FROM 1 DAY TO 28 DAYS OF AGE

Współczynnik zastąpienia popiołem Replacement ratio, %	Cement-NPL Cement-RFA, %	Cement - DZPL Cement-WGFA, %
0	82%	
30	145%	18%
50	189%	10%
70	170%	11%

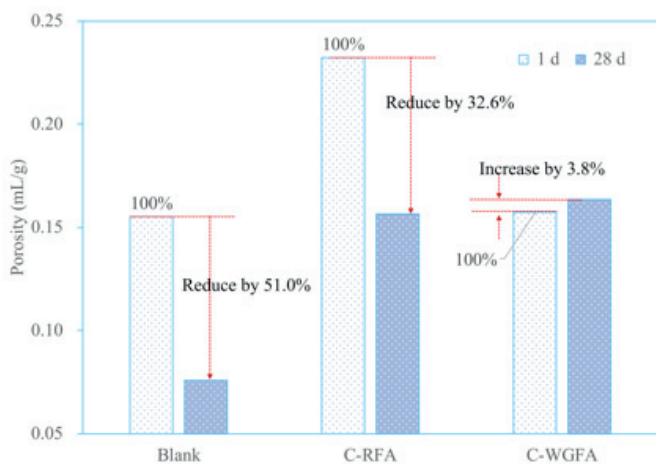


wytrzymałości na ściskanie naporzonych próbek, jednak przyrost wytrzymałości w późniejszym okresie jest ograniczony. Aby wyjaśnić przyczyny występujących zmian wykonano badania struktury porowatości i różnic w procesie hydratacji.

### 3.2. Rozkład wielkości porów

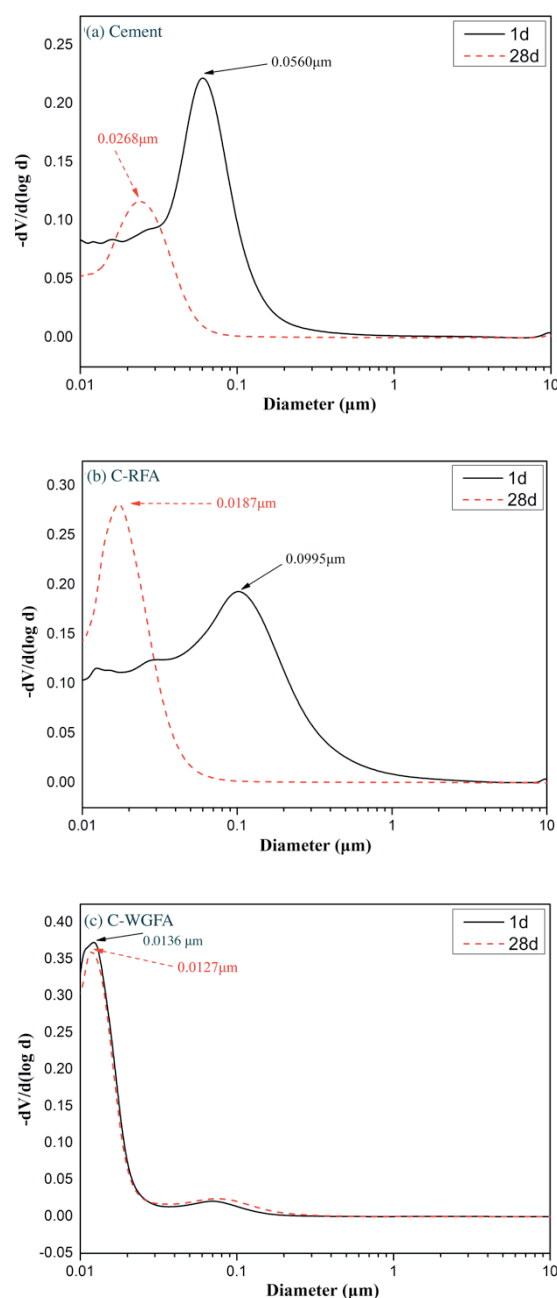
Struktura porowatości jest jednym z głównych czynników wpływających na właściwości kompozytów cementowych (62-65). Porowatość i rozkład wielkości porów wzorcowego zaczynu cementowego, zaczynu z popiołem NPL [50% NPL, oznaczanego jako C-RFA] oraz z popiołem DZPL [50% DZPL, oznaczanego jako C-WGFA] wyznaczono za pomocą porozymetrii rtęciowej. Jak pokazano na rysunku 4 (a), najbardziej prawdopodobna średnica porów [NPS] dla zaczynu wzorcowego po 1 dniu naporzania wynosiła 0,056  $\mu\text{m}$ , a po 28 dniach 0,027  $\mu\text{m}$ , co oznacza zmniejszenie o 52%. NPS. W przypadku zaczynu C-RFA po 1 dniu ta średnica wyniosła 0,100  $\mu\text{m}$ , a po 28 dniach 0,019  $\mu\text{m}$ , ze znacznym spadkiem o 81%, jak pokazano na rysunku 4 (b). Z kolei na rysunku 4 (c), NPS zaczynu C-WGFA zmniejszyło się z 0,014  $\mu\text{m}$  do 0,013  $\mu\text{m}$  po 28 dniach, co oznacza niewielkie zmiany struktury porów, w czasie dojrzewania po naporzaniu. Zmniejszenie NPS po 28 dniach względem NPS po 1 dniu naporzania dla zaczynu wzorcowego oraz zaczynu C-RFA wskazuje na postęp hydratacji NPL i faz klinkierowych. Wytworzenie dużej ilości produktów hydratacji powoduje uszczelnianie porów (57, 66, 67). Zaskakującym wynikiem jest bardzo mała różnica w wielkości porów dla zaczynów zawierających popiół mielony na mokro C-WGFA. Oznacza to, że w tych zaczynach postęp hydratacji od 1 do 28 dnia jest niewielki.

Jak pokazano na rysunku 5, porowatość zmniejszyła się o 51% w zaczynie cementowym referencyjnym i o 33% w zaczynie C-RFA. Mniejsza porowatość świadczy o powstaniu dużej ilości produktów hydratacji, które mogły zmniejszyć porowatość wypełniając pory [60]. Porowatość całkowita w zaczynie C-WGFA zwiększyła się jedynie o 3,8%, w przeciwieństwie do zaczynu C-RFA i zaczynu wzorcowego. Nieznaczne zwiększenie porowatości zaczynów z DZPL może być spowodowane tworzeniem się fazy AFm, która



Rys. 5. Porowatość zaczynu wzorcowego oraz zaczynów z popiołem lotnym: niemielonym [C - RFA] oraz mielonym [C - WGFA]

Fig. 5. The porosity of cement, cement-RFA, and cement-WGFA paste



Rys. 4. Rozkład wielkości porów zaczynu wzorcowego oraz zaczynów z 50% dodatkiem popiołu lotnego: cement-NPL i popiołem lotnym mielonym na mokro: cement-DZPL.

Fig. 4. The pores distribution of reference paste made of neat cement, and pastes containing 50% of RFA and WGFA respectively

the cement system, the strength was increased by 82% from 1 day to 28 days. With the addition of RFA, the increase ratio was increased significantly, while only a little increase was found in WGFA system. With 30% FA, the increase ratio was 145% for the cement-RFA system while 18% for the cement-WGFA system; with 50% FA, the increase ratio was 189% for RFA while only 10% for WGFA; these for 70% FA were 170% and 11%.

Based on the discussion above, one conclusion could be drawn that WGFA could obviously contribute to the strength under steam curing for 1 day, whereas there was a lower increase in strength from 1 d to 28 d, in comparison with the RFA system. That is to

nie wpływa korzystnie na rozwój wytrzymałości w późniejszym okresie.

Transport cząsteczek wody i jonów jest jednym z czynników wpływających na proces hydratacji i jest związany ze strukturą porowatości stwardniałego zaczynu. Trudno jest opisać złożoną strukturę porów za pomocą jednej regresji liniowej, ale wymiar fraktali powierzchni  $[D_s]$  wydaje się dobrze odzwierciedlać różnice w rodzaju porów, w poszczególnych zaczynach. Zgodnie z literaturą (56, 57),  $D_{s-a}$  makro-fraktalny obszar odzwierciedla upakowanie na poziomie wielkości ziaren spoiwa i produktów hydratacji, z kolei fraktal  $D_{s-i}$  oznacza mniejszy wymiar porów, głównie w mikrostrukturze żelu C-S-H. Ponadto duże  $D_s$  może świadczyć o porowatości powierzchni, a także o większej złożoności struktury porowatości.

Fraktalna regresja struktury porów uzyskana z wyników porozymetrii rtęciowej jest przedstawiona na rysunku 6. Krzywe dla wszystkich badanych próbek zaczynów pokazują dwa charakterystyczne fraktalne obszary, oddzielone obszarem przejściowym. Na rysunku 6 (a) pokazano, że wartości  $D_{s-a}$  i  $D_{s-i}$  zaczynów dojrzewających 28 dni względem 1-dniowych wzrosły z 2,466 do 2,509 i z 2,539 do 2,562. Oznacza to, że omawiane wartości były większe w zaczynach z popiołem niemielonym [C-RFA] jak również z mielonym [C-WGFA], w porównaniu do zaczynu wzorcowego, co pokazano na rysunku 6 (b) i rysunku 6 (c). Różnice wynikają z postępującej hydratacji cementu, reakcji pucolanowej NPL oraz tworzenia się i rozrostu hydratów. Ponadto zauważono, że wartość  $D_{s-i}$  w zaczynach z DZPL [C-WGFA] była zauważalnie większa w porównaniu do zaczynu referencyjnego i zaczynu z popiołem niemielonym [C-RFA], co pozwala wnioskować, że powstała bardziej zwarta i złożona mikrostruktura (58, 62, 68, 69). Może to wynikać z efektu wypełniania geometrycznego przestrzeni przez bardzo drobne ziarna mielonego popiołu. Można przypuszczać, że miało to niekorzystny wpływ na dyfuzję jonów i transport wody, co spowodowało zmniejszenie stopnia hydratacji całego zaczynu.

Oceniając porowatość po 28 dniach i odnosząc ją do porowatości po 1 dniu w zaczynie z popiołem mielonym [C-WGFA] stwierdzono niewielką zmianę porowatości i wartości NPS, podczas gdy zanotowano wyraźną poprawę szczelności w zaczynie z popiołem niemielonym [C-RFA].

### 3.3. Analiza składu fazowego

#### 3.3.1. Rentgenografia

Dyfraktogramy badanych zaczynów przedstawiono na rysunku 7. Dyfraktogram zaczynu cementowego wzorcowego po 1 i 28 dniach hydratacji przedstawiono na rysunku 7 (a). Wyraźnie widoczne są charakterystyczne refleksy pochodzące od monosiarczanu  $[[AFm, 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O], C_3S/C_2S, portlandytu oraz kalcytu. AFm i CH są produktami hydratacji cementu, a kalcyt pochodzi z karbonatyzacji próbek podczas przygotowania, lub wynika z wprowadzenia do cementu mączki wapiennej. Intensywność refleksu  $C_3S$  maleje w czasie, co świadczy o postępie hydratacji cementu.$

Rysunek 7 (b) przedstawia dyfraktogram zaczynu z popiołem niemielonym [C-RFA]. Zanotowano występowanie charaktery-

say, in the cement-FA system, even though wet grinding to process FA could augment 1 d compressive strength under steam curing, the development of later strength was limited. The mechanism behind was investigated in terms of hydration and pore structure in the following text.

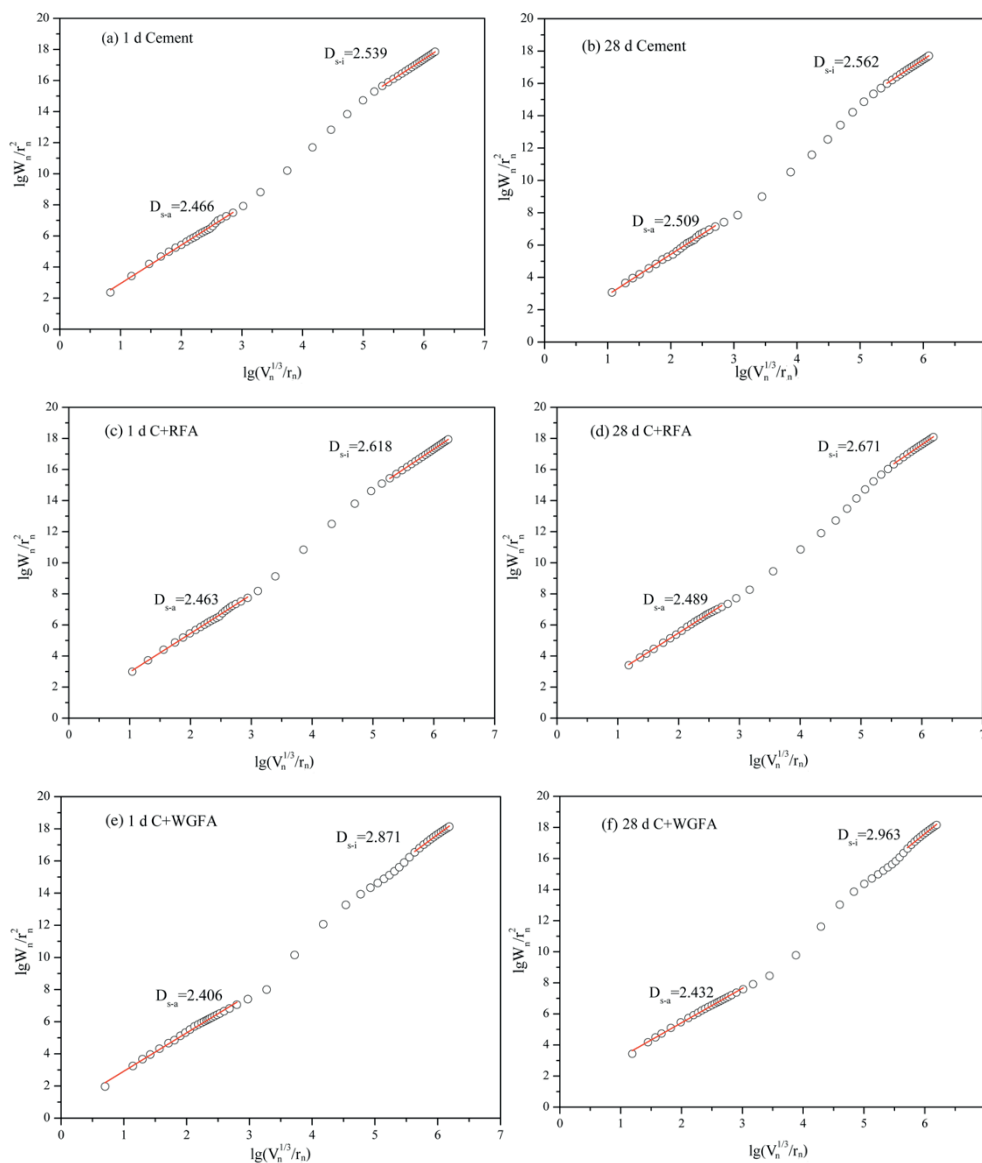
### 3.2. Pore structure

Pore structure was accepted as one of the main factors to influence the basic performance of cement-based materials (62-65). The porosity and pore distribution of cement paste, cement-RFA [50%RFA, denoted as C-RFA], and cement-WGFA [50%WGFA, denoted as C-WGFA] were evaluated by MIP. As shown in Figure 4(a), the most probable aperture [MPA] for cement system under steam cured for 1 day was 0.056  $\mu m$ , and that for 28 d was 0.027  $\mu m$ , with a decrease by 52%. MPA for C-RFA paste at 1-day age was 0.100  $\mu m$ , and that for 28 d was 0.019  $\mu m$ , with a significant decrease by 81%, as shown in Figure 4(b). In Figure 4 (c), MPA of C-WGFA paste was reduced from 0.014  $\mu m$  at 1-day age to 0.013  $\mu m$  at 28-day age, with a slight decline. The reduced MPA from 1 day to 28 days in cement and C-RFA paste indicated that obviously hydration of FA and cement minerals happened, which produced a large amount of hydration products to refine the pore structure (57, 66, 67). It was surprising that there was only a slight decline in MPA in C-WGFA. This result demonstrated that only a little hydration took place from 1 day to 28 days.

As shown in Figure 5, from 1-day to 28-days of hydration, the porosity was reduced by 51% in cement paste and by 32.6% in the C-RFA system. The reduced porosity also illustrated that obviously hydration happened and a large amount of hydration products were produced, which could exert the filling effect [60]. Surprisingly, in the C-WGFA system, the porosity was increased by only 3.8%, which was completely different from the results in the cement and C-RFA system. The slightly increased porosity was due to the formation of AFm phase, and from the point of view of pore structure, WGFA could not act as a positive role in strength increase from 1 d to 28 d.

Transports of water molecules and ions were one of the factors influencing the hydration process, and this was related to the pore structure of the hardened paste. Generally, it is difficult to describe complex pore structures by only one linear regression, but the surface fractal dimension  $[D_s]$  seems to show good law. According to the literature (56, 57), the  $D_{s-a}$  of the macro fractal region reflected the packing patterns of the hydrated binder particles, while the  $D_{s-i}$  of the differential region, mainly denoted the microstructure of the C-S-H gel. Moreover, the high  $D_s$  indicated a rough and porous surface structure as well as the greater complexity of the pore structure.

The fractal regression of pore structure obtained from MIP data is shown in Figure 6. All the samples in the figure showed two fractal areas separated by a transition area. It was noticed in Figure 6(a) that from 1 d to 28 d,  $D_{s-a}$  and  $D_{s-i}$  were increased from 2.466 to 2.509 and from 2.539 to 2.562. And these in C-RFA and C-WGFA systems were also increased, as shown in Figure



Rys. 6. Zależność logarytmów  $(W_n/r_n^2)$  i  $(V_n^{1/3}/r_n)$  dla zaczynu wzorcowego oraz z 50% dodatkiem popiołu: niemielonego [C+RFA] i mielonego [C+WGFA].

Fig. 6. Logarithm plots of  $(W_n/r_n^2)$  versus  $(V_n^{1/3}/r_n)$  for reference cement paste and pastes with 50% fly ash: cement-RFA, and cement-WGFA

stycznych refleksów pochodzących od mullitu i hydrotalcytu =  $6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ . Mullit jest krystalicznym składnikiem popiołu lotnego, a hydrotalcyt powstaje jako hydrat w spoiwach cementowo-popiołowych. Po 1 dniu naparzenia wyraźne były refleksy pochodzące od AFm i CH. Stwierdzono, że intensywność refleksu fazy AFm jest większa w porównaniu z próbką wzorcową, natomiast refleks portlandytu mniejszy. Większa intensywność refleksów AFm jest spowodowana przyspieszeniem reakcji pucolanowej NPL podczas naparzenia. Do fazy ciekłej uwalniane jest więcej jonów glinianowych, które biorą udział w hydratacji, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Jedną z przyczyn spadku zawartości CH była o połowę mniejsza zawartość cementu, którego produktem hydratacji jest między innymi CH, a drugą przyczyną była reakcja pucolanowa. Po 28 dniach na dyfraktogramie widoczne jest zmniejszenie intensywności refleksu pochodzącego od AFm, co najprawdopodobniej wynikało z karbonatyzacji tej fazy. Karbonatyzacja była bardziej zaawansowana w zaczynie z NPL, który miał większą porowatość i większy udział CH.

6(b) and Figure 6(c). These increases were due to the hydration of cement, pozzolanic reaction of FA, and formation of hydrates. Furthermore, it was noticed that  $D_{s-i}$  in the C-WGFA system was noticeably higher than that in cement or C-RFA system, indicating that much denser and more complicated microstructure was formed (58, 62, 68, 69), and this was due to the filling effect of WGFA. Probably, this acted as a negative role in transport property, and further limited the transport of ions and water molecules, resulting in a low hydration degree of the system.

Based on the discussion above, from 1-day age to 28-day age, there was only a little change in porosity and MPA in the C-WGFA system, while obvious improvement in the C-RFA system was observed, which were closely related to the hydration.

Jak pokazano na rysunku 7, na dyfraktogramie 7 (c), zanotowano mniejszą intensywność refleksu CH w porównaniu z dyfraktogramem 7 (b). Jest to związane z postępowaniem reakcji pucolanowej DZPL, w której CH jest substratem. Największy postęp reakcji pucolanowej DZPL miał miejsce po 1 dniu dojrzewania, w warunkach naparzenia niskoprężnego. Ponadto na dyfraktogramie zaczynu po 1 dniu hydratacji występował charakterystyczny refleks pochodzący od uwodnionego glinianu wapnia AFm, a wyraźne zwiększenie jego intensywności występuje na dyfraktogramie zaczynu po 28 dniach. Prawdopodobnie zawartość tej fazy jest związana z reakcją jonów glinianowych, które powstały podczas rozpuszczania DZPL.

### 3.3.2. Analiza termiczna

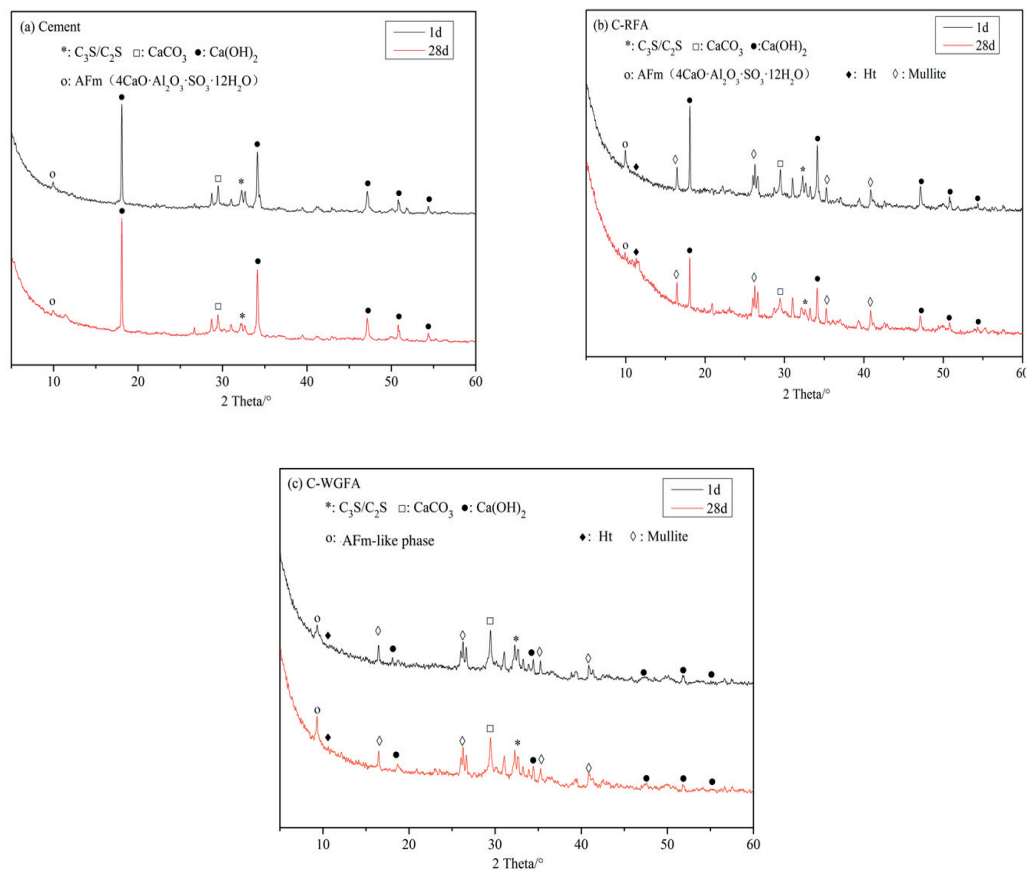
Do analizy składu fazowego produktów hydratacji wykorzystano termogravimetrię. Jak podano w literaturze, w zakresie temperatur 50°C – 200°C utrata masy związana jest z dehydratacją żelu C-S(A)-H oraz uwodnionych faz AFt / AFm, natomiast efekt występujący w zakresie 400–500°C jest wynikiem rozkładu termicznego wodorotlenku wapnia. W temperaturze 550–800°C rozkłada się węglan wapnia. Na rysunkach 8 (a) i 8 (b) te trzy efekty endotermiczne, charakterystyczne dla zaczynów cementowych, są wyraźnie widoczne. Natomiast na rysunku 8 (c) brak wyraźnego efektu w zakresie 400–500°C, co wskazuje na znikomą zawartość CH w zaczynie z DZPL, co koreluje z wynikami badań rentgenowskich.

## 3.3. Phase analysis

### 3.3.1. XRD

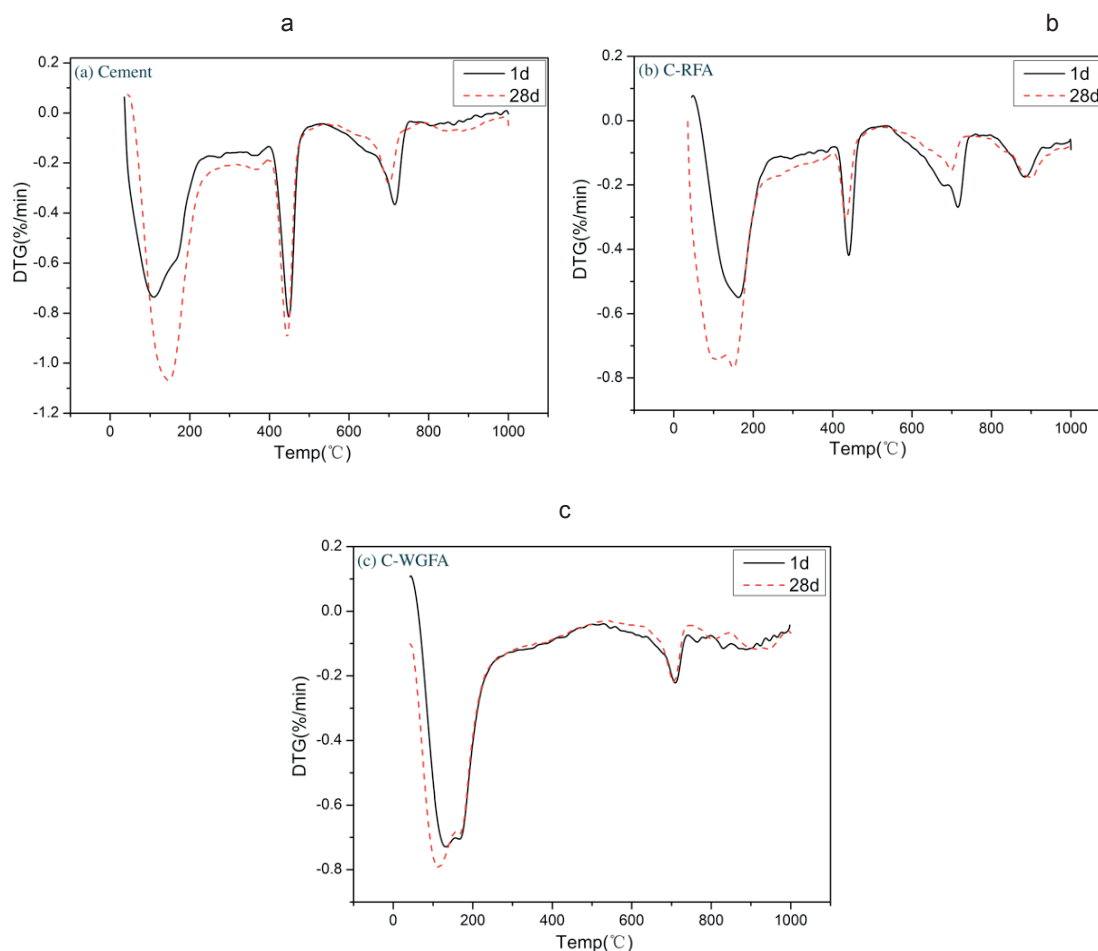
XRD patterns of investigated pastes are presented in Fig. 7. Patterns of neat cement paste after 1 and 28 days of hydration are shown in Fig. 7(a). Characteristic peaks of calcium sulfoaluminate hydrate [AFm,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ],  $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ , portlandite [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], and calcite [ $\text{CaCO}_3$ ] were observed clearly. AFm and CH were related to the hydration of cement, and calcite was from the raw cement or carbonation in the process of sample preparation. The intensity of the  $\text{C}_3\text{S}$  peak was reduced obviously from 1 day to 28 days, indicating that the notable cement hydration happened.

Figure 7(b) shows the XRD pattern of the C-RFA system. It was observed that the characteristic peak of mullite and hydrotalcite [ $\text{Ht}$ ,  $6\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] appeared. The two phases were the unhydrated phase in FA and the hydrated product of cement and FA respectively. At the age of one day, characteristic peaks of AFm and CH were seen clearly. It was noticed that in comparison with the cement system, the peak intensity of AFm was increased significantly, while that for CH showed an obvious decline. The increase in AFm peak intensity illustrated that under steam curing for one day, the pozzolanic reaction of RFA happened to release aluminum to take a part in hydration, in agreement with the results in the literature. One reason for the decline in CH was that there



Rys. 7. Dyfraktogramy zaczynów: wzorcowego, z NPL [C – RFS] i z DZPL [C – WGFA].

Fig. 7. XRD pattern of cement, cement-RFA, and cement-WGFA pastes



Rys. 8. Krzywe DTG dla zaczynu wzorcowego, zaczynu z RFA i z WGFA

Fig. 8. DTG curves of cement, cement-RFA, and cement-WGFA paste

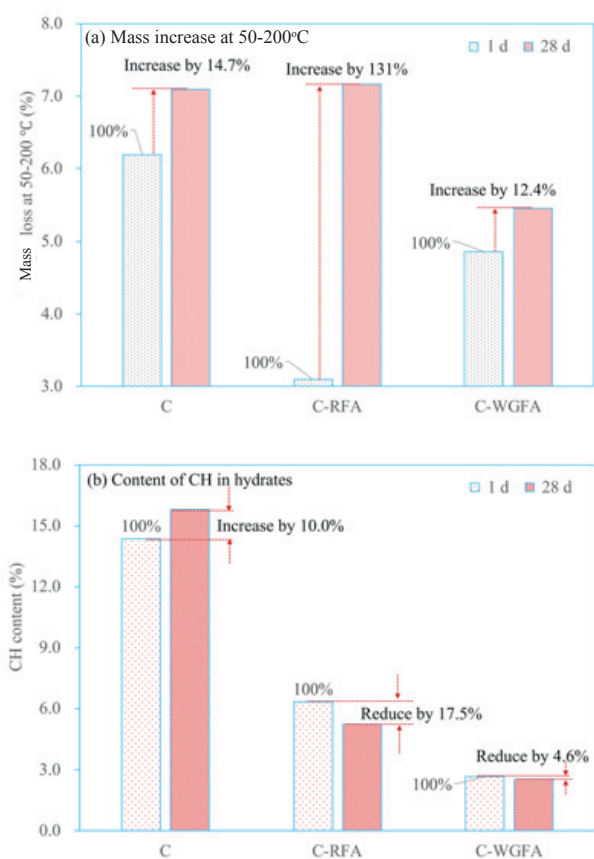
Wyniki obliczeń strat masy w zakresie temperatur  $50^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  oraz zawartości wodorotlenku wapnia, którą obliczono z ubytku masy w temperaturach  $400-500^{\circ}\text{C}$  przedstawiono na rysunku 9. Strata masy związana z utratą wody w hydratách w zakresie temperatur  $50-200^{\circ}\text{C}$  w zaczynie wzorcowym zwiększyła o 14,7% po 28 dniach, względem zaczynu po 1 dniu naparzenia. W zaczynie z NPL zwiększyła się o 131%, natomiast w zaczynie z popiołem mielonym [C-WGFA] o 12,4%, co pokazano na rysunku 9 (a). Ponieważ utrata masy wynikała z rozkładu żelu C-S-H i kryształów AFm, wnioskowano, że najwięcej produktów hydratacji w zaczynie C-RFA powstawało dopiero po 1 dniu reakcji, co będzie miało wpływ na właściwości mechaniczne zaczynu. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie zaczynów z popiołem niemielonym [C-RFA] również świadczą o dużym postępie hydratacji w okresie 27 dni dojrzewania w wodzie, w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  [tablica 4]. Ponadto, stwierdzono duże różnice w zawartości CH, która zależy od postępu hydratacji krzemianów w klinkierze i od szybkości zachodzenia reakcji pucolanowej popiołu. W zaczynie wzorcowym zawartość CH zwiększyła się o 10% w próbce po 28 dniach względem próbki po 1 dniu naparzenia, a w zaczynie C-RFA zmniejszyła się o 17,5% - rysunek 9 (b). Reakcja pucolanowa popiołu w dużym stopniu przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości. W zaczynie z mielonym popiołem [C-WGFA] nastąpił całkowity spadek zawartości CH po 28 dniach dojrzewania, co potwierdza duży udział DZPL w reakcji pucolanowej, pomiędzy 1 a 28 dniem hydratacji.

was only a half content of cement in the system to produce CH, and the other reason was due to the pozzolanic reaction to consume CH. At the age of 28 d, the peak of AFm was reduced, which most likely resulted from the carbonation of AFm. In the cement-RFA system, the paste with relatively high porosity and high content of CH could be easily carbonated in the curing process.

As shown in Figure 7(c), the peak of CH disappeared, in comparison with the results showed in Figure 7(b); the reason for this was due to the higher degree of pozzolanic reaction of WGFA to consume totally CH. This result denoted that the pozzolanic reaction of WGFA noticeably happened under steam curing for one day. Furthermore, characteristic peak of AFm-like phase at 1 day was observed, and some reduction of peak intensity was noticed at the age of 28 days. The possible reason was due to the reaction of aluminate ions which were released in low quantity during the reaction of WGFA solution in the paste.

### 3.3.2. TG-DTG

TGA was used to analyze the hydration products. As reported in the literature, at  $50^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$  the mass loss related to the dehydration of AFt/AFm and C-S(A)-H gel; at  $400-500^{\circ}\text{C}$  it was due to the decomposition of calcium hydroxide, and  $550^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$  was ascribed to the decomposition of calcium carbonate. In Figure 8(a) and Figure 8(b), these three peaks were seen clearly, while



Rys. 9. Strata masy i zawartość wodorotlenku wapnia w hydratatach  
Fig. 9. Mass loss and CH content in hydrates

### 3.3.3. Mikrostruktura pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Rysunek 10 przedstawia mikrofotografie badanych zaczynów wykonane pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Na rysunku 10 (a), widoczna jest mikrostruktura zaczynu wzorcowego, po 1 dniu naparzenia niskoprężnego. Widoczne są płytkowe kryształy fazy AFm, CH i żel C-S-H, co stanowi dodatkowy dowód na poparcie wyników badań analizy fazowej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Po 28 dniach widoczna jest bardziej zwarta mikrostruktura żel C-S-H - 10 (b). Na Rysunku 10 (c) na powierzchni ziaren popiołu niemielonego występują produkty hydratacji, co wskazuje na zachodzenie reakcji pucolanowej, już w trakcie pierwszego dnia hydratacji. Na rysunku 10 (d) stwierdzono większe ilości hydratów na powierzchni ziaren popiołu niemielonego. Na rysunku 10 (e) i 10 (f) widoczna jest większa ilość heksagonalnych płytek AFm i żel C-S-H, tworzących się w zaczynie z popiołem mielonym. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają wyniki analizy rentgenowskiej.

Obserwacje mikrostruktury potwierdziły, że reakcja pucolanowa popiołu mielonego [rys. 8(e) i 8(f)] zachodzi w znacznie większym stopniu niż popiołu niemielonego [rys. 8(c) i 8(d)] już w trakcie naparzenia. W czasie kolejnych 27 dni hydratacji reakcja pucolanowa wydawała się postępować znacznie wolniej w przypadku DZPL, w porównaniu do NPL, który w tym czasie brał udział dalszej reakcji pucolanowej.

in Figure 8(c), the peak at 400°C – 500°C disappeared, indicating the negligible amount of CH in hydrated paste, in agreement with the XRD result.

The change of mass loss at 50°C – 200°C and the content of CH which were calculated from the mass loss at 400°C – 500°C were of great interest, and the results were presented in Figure 9. From 1 day to 28 days, the weight loss at 50°C – 200°C was increased by 14.7% in the cement system, by 131% in the C-RFA system, and by 12.4% in C-WGFA system, as shown in Figure 9(a). Since the mass loss resulted from the decomposition of AFm, and C-S-H and C-S(A)-H gels, it was deduced that the highest content of AFm and C-S-H gel was produced from 1 day to 28 days in C-RFA system, which significantly contributed to the mechanical performance. This could reveal the reason for the highest strength increase ratio in the C-RFA system shown in Table 4. Furthermore, the CH content in hydrates, which depended on the hydration of cement phases and the pozzolanic reaction of FA, showed a great difference. In cement system, because of the hydration of cement phases, the CH content was increased by 10% from 1 day to 28 days; that in C-RFA system was reduced by 17.5% [as shown in Figure 9(b)], demonstrating that the pozzolanic reaction of FA occurred obviously, with great contribution to strength. A slight decline was observed in the C-WGFA system, and this result implied that only a small amount of WGFA participated in hydration from 1-day age to 28-days age.

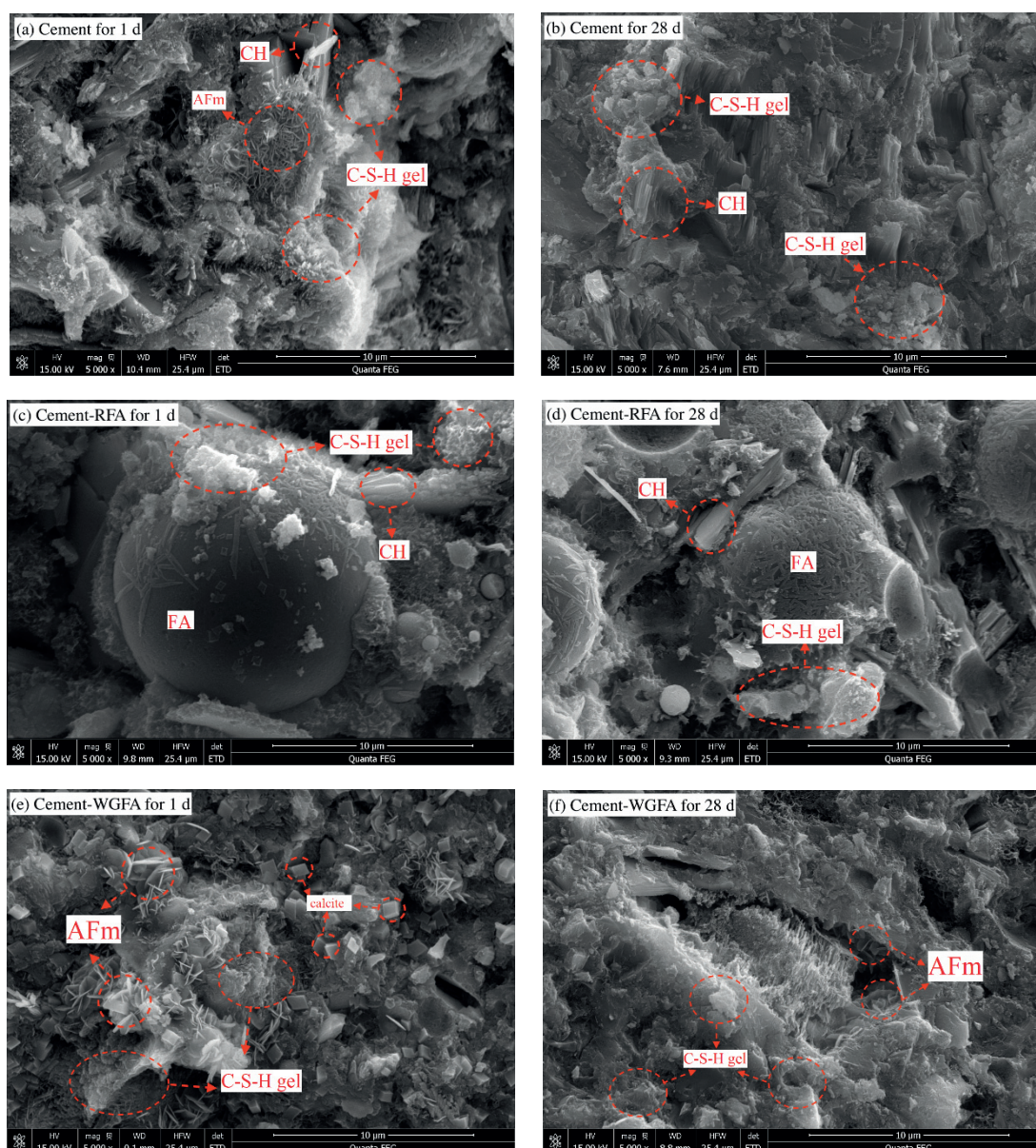
### 3.3.3. SEM

Figure 10 shows SEM images of cement, cement-RFA, and cement-WGFA paste. In Figure 10(a), in the cement system cured under steam curing for 1 day, AFm with sheet structure, CH, and C-S-H gel were observed, providing supplementary evidence to support the XRD results. At the age of 28 days, the denser structure with C-S-H gel was seen in Figure 10(b). In Figure 10(c), there were notable hydration products on the surface of FA, indicating that pozzolanic reaction could evidently happen under steam curing for 1 day. In Figure 10(d), larger amounts of hydrates on the FA surface, and CH crystal were also found. In Figure 10(e) and Figure 10(f), a large amount of AFm with sheet structure and C-S-H gel were observed clearly, and these results could also support the results of XRD analysis.

Based on the discussion above, one conclusion could be drawn that under steam curing for 1 day, the pozzolanic reaction of WGFA could take place to a much greater extent than that of RFA. From 1-day age to 28-day age, the pozzolanic reaction seemed to progress much less for WGFA, comparing to notable pozzolanic reaction for RFA.

### 3.4. Hydration degree

The C-S(A)-H gel in hydrates was analyzed by <sup>29</sup>Si-NMR. In Figure 11(a) and Figure 11(b), Q<sup>0</sup> [71.30ppm], Q<sup>1</sup> [79.25 ppm], and Q<sup>2</sup>[84.80 ppm] were observed. In Figure 11(c-d), Q<sup>0</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>2</sup>(Al) [82.10 ppm], Q<sup>3</sup>[100.00 ppm], and Q<sup>4</sup> [109.00 ppm] were found. The presence of Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, and Q<sup>2</sup>(Al) indicated the hydration



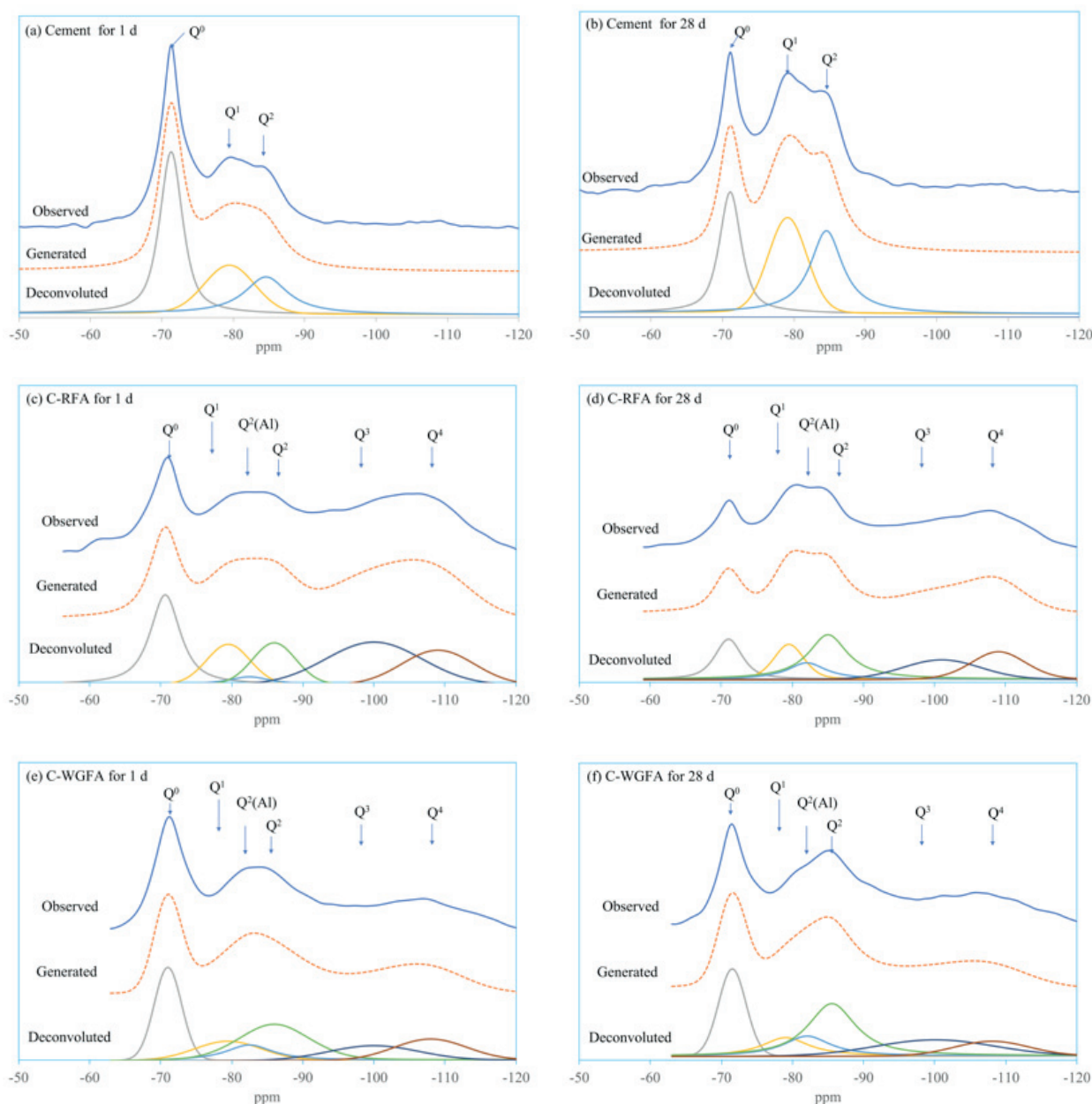
Rys. 10. Mikrostruktura zaczynu wzorcowego i zaczynów z popiołami: niemielonym [Cement – RFA] i mielonym [Cement – WGFA]  
 Fig. 10. SEM images of reference cement paste and pastes containing fly ash: cement-RFA, and cement-WGFA pastes

### 3.4. Stopień przereagowania

Faza C-S(A)-H w analizowanych zaczynach była zbadana za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego  $^{29}\text{Si-NMR}$ . Na rysunku 11 (a) i (b) widoczne są na widmach pasma związane z jednostkami:  $\text{Q}^0$  [71.30ppm],  $\text{Q}^1$  [79.25 ppm] i  $\text{Q}^2$ [84.80 ppm]. Na widmach [c-d] znajdują się pasma pochodzące od  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^2(\text{Al})$  [82.10 ppm],  $\text{Q}^3$ [100.00 ppm] i  $\text{Q}^4$  [109.00 ppm]. Pojawienie się pasm  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  i  $\text{Q}^2(\text{Al})$  jest dowodem występowania uwodnionych produktów hydratacji cementu i reakcji pucolanowej. Na podstawie badań obliczono względną intensywność pasma, a wyniki przedstawiono w tabelcy 5. Warto podkreślić, że uwzględniono częściową hydratację DZPL w trakcie mielenia na mokro, dlatego różnica w  $I_0(\text{Q}^0)$ ,  $I_0(\text{Q}^3)$  i  $I_0(\text{Q}^4)$  pomiędzy próbkami C-RFA i C-WGFA wynika z procesów zachodzących po zmieszaniu spoiwa z wodą. W zaczynach z 50% zawartością popiołów, zarówno NPL jak i DZPL wskaźnik  $I_0(\text{Q}^0)$  wyniósł 53%, natomiast wskaźnik  $I_0(\text{Q}^3+\text{Q}^4)$  miał wartość 47%.

of cement and the pozzolanic reaction of FA. Based on the results in Figure 11, the relative peak intensity was calculated and the results are shown in Table 5. It was noticed that hydration of FA in the process of grinding was not considered, and therefore, the difference in  $I_0(\text{Q}^0)$ ,  $I_0(\text{Q}^3)$ , and  $I_0(\text{Q}^4)$  between C-RFA system and C-WGFA system was ignored. In C-FA [RFA/WGFA, 50%] system,  $I_0(\text{Q}^0)$  ratio was calculated as 53%, and  $I_0(\text{Q}^3+\text{Q}^4)$  ratio was calculated as 47%.

As shown in Table 5, the hydration degree of cement under steam curing for 1 day was 51%, and the degree at the age of 28 days increased to 69%. In the C-RFA system, the hydration degree of cement was 52% after 1 day and 72% after 28 days, with a slightly higher hydration degree in comparison with the cement system. The increase was due to the dilution effect of FA in the system, which could offer more contact points between cement and water, to benefit the hydration. However, in comparison with the C-RFA



Rys. 11. Widma  $^{29}\text{Si}$ -NMR zaczynu wzorcowego oraz zaczynów z popiołem niemielonym [C – RFA] i mielonym [C – WGFA]

Fig. 11.  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectra of cement, cement-RFA, and cement-WGFA pastes

Jak pokazano w Tabelcy 5, stopień przereagowania cementu [ $D_c$ ] podczas naparzania próbek parą wodną przez 1 dzień wynosi 51%, a po 28 dniach zwiększył się do 69%. W zaczynie z popiołem niemielonym [C - RFA] stopień hydratacji spoiwa po 1 dniu wynosi 52% natomiast po 28 dniach 72%, co oznacza większy stopień hydratacji w porównaniu do zaczynu wzorcowego. Różnice wynikają z efektu rozcieńczenia cementu. W zaczynie z popiołem mielonym [C – WGFA] stopień hydratacji cementu wynosi 55% po 1 dniu naparzania i 61% po 28 dniach dojrzewania. Większy stopień hydratacji cementu po 1 dniu można wytłumaczyć przereagowaniem mielonego popiołu w reakcji pucolanowej. Mniejszy stopień hydratacji cementu po 28 dniach był wynikiem powstawania hydratów na powierzchni ziaren cementu, które mogły utrudniać rozpuszczanie faz cementowych i dyfuzję wody.

system, the hydration degree of cement in the C-WGFA system was increased to 55% at the age of 1 day but reduced to 61% at the age of 28 days. Except for the dilution effect of FA, other reasons for the higher hydration degree of cement at 1 day, could be explained by the fact that the high pozzolanic reaction of WGFA depleted CH to induce the hydration of cement. The reduced hydration degree of cement at the age of 28 days was because of the dense hydrates formed on the surface of cement particles, which could hinder the dissolution of these surfaces and diffusion of water.

Furthermore, in the C-RFA system, the hydration degree of FA was 3% at the age of 1 day and 28% at the age of 28 days. It means that after 1 day of steam curing, standard curing for 27 days significantly increased the hydration degree of RFA, by 9 times. In the C-WGFA system, they were 44% at the 1 day of age and 46% at 28 days of age. From 1 day to 28 days, the increase in hydration



Tablica 5 / Table 5

INTENSYWNOŚCI PASM  $Q^N$  (N= 0, 1, 2, 3, 4) WYZNACZONE Z WIDM  $^{29}\text{Si-NMR}$ .INTEGRAL INTENSITY OF  $Q^N$  (N= 0, 1, 2, 3, 4) PEAKS BY  $^{29}\text{Si-NMR}$  ANALYSIS

	Cement		C-RFA		C-WGFA	
	(a) 1 dzień / 1 day	(b) 28 dni / 28 days	(c) 1 dzień / 1 day	(d) 28 dni / 28 days	(e) 1 dzień / 1 day	(f) 28 dni / 28 days
$Q^0$ , %	49.4	30.6	25.6	14.9	23.9	20.8
$Q^1$ , %	25.8	33.5	12.3	12.8	12.3	11.3
$Q^2$ (Al), %			3.7	10.3	10.6	12.0
$Q^2$ , %	24.8	35.9	12.8	28.3	26.7	30.4
$Q^3+Q^4$ , %			45.6	33.7	26.5	25.5
$D_C$ , %	51	69	52	72	55	61
$D_{FA}$ , %			3	28	44	46
MCL*			5.0	8.8	9.0	10.6
Al/Si			0.063	0.100	0.107	0.112

\*Średnia długość łańcucha krzemotlenowego / Main silicate chain length

W zaczynie z popiołem niemielonym [C – RFA] stopień hydratacji popiołu wyniósł 3% po 1 dniu i 28% po 28 dniach dojrzewania. Oznacza to, że dojrzewanie próbek w wodzie przez 27 dni zwiększyło stopień hydratacji NPL o 9 razy. W zaczynie C-WGFA stopień hydratacji popiołu mielonego po 1 dniu wynosił 44%, zaś po 28 dniach 46%. W ciągu 27 dni po naparzeniu stopień uwodnienia zwiększył się o zaledwie 2 p.p., czyli znacznie mniej niż w przypadku popiołu niemielonego, co wydaje się przyczyną mniejszego wzrostu wytrzymałości w zaczynie z popiołem mielonym [C – WGFA].

Dodatkowo, po 1 dniu średnia długość łańcucha krzemotlenowego [MCL] wyniosła 5,0 dla zaczynu z NPL [C - RFA] i 9,0 dla zaczynu z DZPL [C – WGFA]. Wynik ten sugeruje większą kondensację żelu C-S-H w zaczynie z popiołem mielonym, co oznacza, że proces mielenia na mokro przyspiesza hydratację DZPL, już w pierwszym dniu. Stwierdzono również większy stosunek Al/Si w zaczynie z popiołem mielonym [C – WGFA] w porównaniu do zaczynu z popiołem niemielonym [C – RFA], niezależnie od wieku próbki. Zwiększenie długości łańcucha i stosunku Al/Si po 28 dniach względem próbek dojrzewających 1 dzień było znacznie większe w zaczynie z popiołem niemielonym niż w zaczynie z popiołem mielonym.

### 3.5. Przebieg reakcji

Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono, że proces mielenia na mokro popiołu lotnego wpływa na poprawę wytrzymałości na ściskanie po 1 dniu naparzenia niskoprężnego, z jednoczesnym zmniejszeniem stopnia hydratacji w późniejszym okresie, aż do 28 dni. Przyczyny poprawy wytrzymałości wczesnej w zaczynie C-WGFA przedstawiono poniżej.

Po pierwsze, proces mielenia na mokro zwiększa aktywność puzolanową popiołów. Mielenie spowodowało zmniejszenie wymiaru

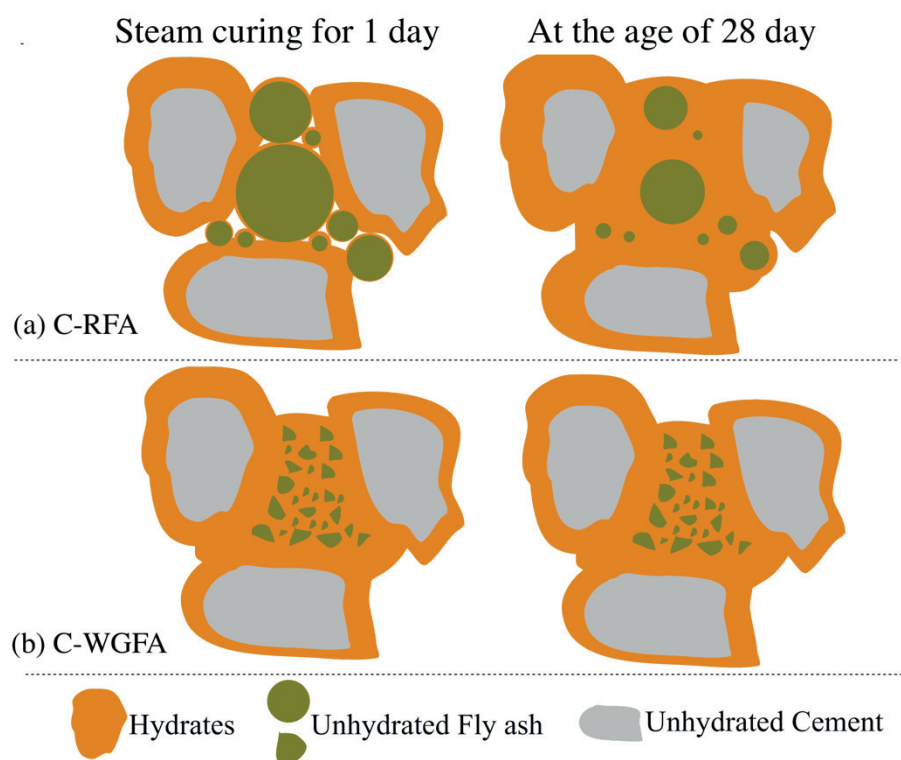
degree was only 2%, which is much less than that in the C-RFA system, which was inferred responsible for the smaller increase in strength in the C-WGFA system.

Additionally, after 1 day, MCL value was increased from 5.0 in the C-RFA system to 9.0 in C-WGFA system. This result indicated much higher condensation of C-S-H gel in the C-WGFA system, which illustrated that the wet-grinding process could start the hydration of WGFA at the age of 1 day. Higher Al/Si ratio in the C-WGFA system than that in the C-RFA system was also found, no matter at the age of 1 day or 28 days, and this result also indicated the higher hydration degree of wet-ground FA. From 1 day to 28 days, the increase in MCL and Al/Si ratio was much higher in C-RFA than that in C-WGFA, and this result also indicated that much the more pronounced pozzolanic reaction of WGFA than RFA, took place from 1 day to 28 days.

### 3.5. Mechanism

On the basis of the discussion above, it was confirmed that the wet-grinding process could significantly promote the strength of the cement-FA system after 1 day of steam curing, while there was only a little increase in strength from 1 day to 28 days. The reason for the higher 1-day strength of C-WGFA system could be demonstrated as follows.

Firstly, the wet-grinding process facilitated the pozzolanic reaction of FA. The wet-grinding process reduced the  $D_{50}$  from 19.7  $\mu\text{m}$  in RFA to 2.67  $\mu\text{m}$  in WGFA. These small particles were much easier activated by the alkali environment offered by the cement hydration. Furthermore, in the wet-grinding process, the ions dissolution, such as calcium, silicate, and aluminate, were facilitated, and these ions in the liquid phase could participate in the formation of hydration products; more hydrates was produced at the 1-day age to contribute in the strength. Moreover, the increased pozzolanic reaction



Rys. 12. Schemat przedstawiający mechanizm hydratacji cementu w obecności niemielonego i drobno zmielonego popiołu

Fig. 12. Schematic diagram of the hydration mechanism

$D_{50}$  z 19,7  $\mu\text{m}$  w NPL do 2,67  $\mu\text{m}$  w DZPL. Im mniejsze ziarna, tym większa powierzchnia reakcji w alkalicznym środowisku hydratyzującego zaczynu. Szybkość powstawania jonów wapniowych, glinianowych i krzemianowych oraz zwiększenia stężenia dwóch pierwszych w fazie ciekłej odgrywa kluczową rolę w tworzeniu produktów hydratacji. Co więcej, przyspieszona reakcja pucolanowa DZPL może powodować zmniejszanie zawartości wodorotlenku wapnia, tym samym pośrednio przyspieszając hydratację cementu. Dodatkowo małe ziarna DZPL powodują większe upakowanie przestrzeni międzyziarnowych, w porównaniu do popiołu bez żadnej obróbki. Większa ilość żelu C-S(A)-H, powstającego w zaczynie z popiołem mielonym [C-WGFA], powoduje uszczelnienie i zmianę w rozkładzie wielkości porów, co korzystnie wpływa na wytrzymałość.

Powód znacznie mniejszego wzrostu wytrzymałości pomiędzy 1 do 28 dniem hydratacji w zaczynie z popiołem mielonym [CWGFA], w porównaniu do zaczynu z popiołem niemielonym [CRFA], wyjaśniono na podstawie różnic w postępie hydratacji i w rozkładzie wielkości porów. Po 1 dniu hydratacji stopień przereagowania popiołu niemielonego wyniósł tylko 3%, podczas gdy popiołu mielonego aż 44% [tablica 5]. Jest to związane z mniejszą ilością produktów hydratacji w zaczynie z NPL. Porowatość zaczynu z NPL była większa niż porowatość zaczynu z DZPL po 1 dniu naparzenia, co pokazano na rysunku 12. Reakcja pucolanowa w zaczynie z NPL zachodzi w sposób ciągły, z biegiem czasu dojrzewania do 28 dni. Porowatość zmniejsza się, a wytrzymałość na ściskanie zwiększa się, jak to pokazano na rysunku 12 (a). W zaczynie z popiołem mielonym reakcja pucolanowa DZPL postępuje szybko, a dodatkowo bardzo drobne ziarna uszczelniają mikrostrukturę zaczynu.

of WGFA could consume more CH, thereby indirectly inducing the cement hydration. Additionally, the small particles in WGFA exerted better filling effect than that of RFA, and higher content of C-S(A)-H gel formed in the C-WGFA system, exhibited a stronger effect on refining the pore structure, with great contribution to the strength.

The reason for much less increase in strength from 1 day to 28 days, in C-WGFA than that in C-RFA was explained by the hydration and pore structure. Under steam curing for 1 day, the hydration degree of FA in the C-RFA system was only 3%, while that for the C-WGFA system was 44%, as shown in Table 5. In this case, much less hydration products were produced in the C-RFA system. The porosity of the C-RFA system was higher than that in C-WGFA after steam curing for 1 day, and this could be illustrated in Figure 12. With time going on, in the C-RFA system, the pozzolanic reaction of RFA would take place, and the hydrates would be produced continuously. The porosity would be declined obviously; the strength would be increased significantly from 1 day age to 28 day age, as shown in Figure 12(a). However, in C-WGFA system under steam curing, the pozzolanic reaction could easily take place, and the smaller particle in WGFA could exert better filling effect. Therefore, the porosity under steam curing for 1 day was reduced obviously, and much denser and more complicated microstructure was formed at 1 d age, in comparison with the C-RFA system. It was noted that as shown in Figure 12(e), the hydrates would wrap the unhydrated WGFA and cement particles as layers, which would hinder the ions dissolution into the liquid phase and restrict the penetration of free water into the inside of the layers; this meant that the transport of water molecules and ions would be limited. In this case, the further hydration of both cement and WGFA from 1

Z tego powodu mikrostruktura zaczynu i stopień przereagowania popiołu mielonego różni się w porównaniu do zaczynu z popiołem niemielonym. Hydraty stanowiły otoczkę ziaren popiołu, co widać na rysunku 12 (e). Warstwy hydratów utrudniają rozpuszczanie ziaren i ograniczają penetrację wody do faz stałych, co oznacza, że transport cząsteczek wody i jonów jest utrudniony. W takim przypadku dalsza hydratacja zarówno cementu, jak i DZPL, po naparzeniu jest spowolniona. Dodatkowo za pomocą analizy fazowej stwierdzono mniejszą ilość wodorotlenku wapnia, co oznacza, że mogło brakować tej fazy do reakcji pucolanowej, w późniejszym okresie (70-72).

#### 4. Wnioski

1. Aktywność pucolanowa popiołu lotnego zwiększa się po podaniu go mieleniu na mokro. Przy zamianie do 50% cementu drobno zmielonym popiołem wytrzymałość po 1 dniu naparzenia jest większa, w porównaniu do zaczynu wzorcowego bez popiołu. Zwiększenie wytrzymałości w okresie po naparzeniu było jednak mniejsze.
2. Wytrzymałość zaczynów z popiołem mielonym na mokro była większa w porównaniu do zaczynów z popiołem niemielonym. Spowodowane jest to mniejszymi rozmiarami ziaren – wartość  $D_{50}$  dla popiołu mielonego wynosiła tylko  $2,67 \mu\text{m}$ . Z tego powodu popiół mielony na mokro był lepszym wypełniaczem i zapewniał wiązanie CH w wyniku reakcji pucolanowej, w większym stopniu.
3. Zwiększenie wytrzymałości w późniejszym okresie, po naparzeniu było mniejsze dla zaczynów z popiołem mielonym, w porównaniu do zaczynów z popiołem niemielonym, pomimo wyższej wytrzymałości jednodniowej. Jest to spowodowane barierą dyfuzyjną, wytworzoną przez hydraty na ziarnach popiołu, co utrudnia transport jonów i cząsteczek wody i spowalnia hydratację. Ponadto niewielka ilość wodorotlenku wapnia w produktach hydratacji przyczynia się do ograniczenia reakcji pucolanowej po naparzeniu.

#### Literatura / References

- [1] Z. Zhang, Q. Wang, H. Chen, Properties of high-volume limestone powder concrete under standard curing and steam-curing conditions, *Powder Technol*, **301**: 16-25 (2016).
- [2] L. Baoju, X. Youjun, Z. Shiqiong, L. Jian, Some factors affecting early compressive strength of steam-curing concrete with ultrafine fly ash, *Cement Concrete Res*, **31**(10): 1455-1458 (2001).
- [3] A. F. Bingöl, İ. Tohumcu, Effects of different curing regimes on the compressive strength properties of self compacting concrete incorporating fly ash and silica fume, *Mater Design*, **51**: 12-18 (2013).
- [4] J. Yu, C. Lu, C. K. Y. Leung, G. Li, Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash, *Constr Build Mater*, **147**: 510-518 (2017).
- [5] 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).

d to 28 d would be slowed down. Additionally, little CH in hydrates, which was reflected from the XRD and TG results, was available for further activating the pozzolanic reaction (70-72). Consequently, the further hydration of both WGFA and cement, would be slowed down from 1 day to 28 days, thereby showing little improvement in pore structure and strength development.

#### 4. Conclusion

1. The pozzolanic activity of FA was significantly promoted by the wet-grinding process. With the replacement ratio of WGFA up to 50%, the strength under steam curing for 1 day was higher than that of the cement system, while an increase in curing age to 28 days under standard condition, only slightly increased the strength.
2. In comparison with the C-RFA system, the strength of the C-WGFA system under steam curing for 1 day, was much higher. The reason was that the WGFA with  $D_{50}$  of  $2.67 \mu\text{m}$  could exert a strong filling effect and easily take a part in pozzolanic reaction.
3. In comparison with the C-RFA system, the increase in strength from 1 day to 28 days in the C-WGFA system was much lower, despite the higher 1-day strength. One reason was that a large amount of hydrates, produced under steam curing, could cover the unhydrated particles of cement and FA, which hindered the further hydration by impeding transportation of ions and free water. Another reason was due to little CH in hydrates, available for activating the further pozzolanic reaction of WGFA.

#### Acknowledgment

National Key Research and Development Program of China (2019YFC1907101-3) and Major Technical Innovation Project in Hubei Province of China (2019ACA146) were gratefully acknowledged.

- [6] M. U. Hossain, Chi S. Poon, Ya H. Dong, D. Xuan, Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials, *Renew Sust Energy Rev*, **82**: 597-608 (2018).
- [7] X.-G. Li, Y. Lv, B.-G. Ma, Q.-B. Chen, X.-B. Yin, S.-W. Jian, Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement, *J Clean Prod*, **32**: 96-100 (2012).
- [8] H. Tan, K. Nie, X. He, X. Deng, X. Zhang, Y. Su, J. Yang, Compressive strength and hydration of high-volume wet-grinded coal fly ash cementitious materials, *Constr Build Mater*, **206**: 248-260 (2019).
- [9] M. Wu, Y. Zhang, Y. Ji, G. Liu, C. Liu, W. She, W. Sun, Reducing environmental impacts and carbon emissions: Study of effects of superfine cement particles on blended cement containing high volume mineral admixtures, *J Clean Prod*, **196**: 358-369 (2018).
- [10] H. Li, H. Zhang, L. Li, Q. Ren, X. Yang, Z. Jiang, Z. Zhang, Utilization of low-quality desulfurized ash from semi-dry flue gas desulfurization by mixing with hemihydrate gypsum, *Fuel*, **255**: 115783 (2019).
- [11] J. Yang, J. Huang, Y. Su, X. He, H. Tan, W. Yang, B. Strnadel, Eco-friendly treatment of low-calcium coal fly ash for high pozzolanic reactivity: A step towards waste utilization in sustainable building material, *J Clean Prod*, **238**: (2019).
- [12] Y. Gao, B. He, Y. Li, J. Tang, L. Qu, Effects of nano-particles on improvement in wear resistance and drying shrinkage of road fly ash concrete, *Constr Build Mater*, **151**: 228-235 (2017).
- [13] Y. Gao, H. Zhang, S. Tang, H. Liu, Study on early autogenous shrinkage and crack resistance of fly ash high-strength lightweight aggregate concrete, *Mag Concrete Res*, **65**(15): 906-913 (2013).
- [14] M. R. Ahmad, B. Chen, J. Yu, A comprehensive study of basalt fiber reinforced magnesium phosphate cement incorporating ultrafine fly ash, *Composites Part B: Engineering*, **168**: 204-217 (2019).
- [15] G. Sua-iam, N. Makul, Incorporation of high-volume fly ash waste and high-volume recycled alumina waste in the production of self-consolidating concrete, *J Clean Prod*, **159**: 194-206 (2017).
- [16] I. Wilińska, B. Pacewska, Influence of selected activating methods on hydration processes of mixtures containing high and very high amount of fly ash, *J Therm Anal Calorim*, (72): 1-21 (2018).
- [17] T. Liu, W. Song, D. Zou, L. Li, Dynamic mechanical analysis of cement mortar prepared with recycled cathode ray tube (CRT) glass as fine aggregate, *J Clean Prod*, **174**: 1436-1443 (2018).
- [18] P. Zhang, F. H. Wittmann, P. Lura, H. S. Müller, S. Han, T. Zhao, Application of neutron imaging to investigate fundamental aspects of durability of cement-based materials: A review, *Cement Concrete Res*, **108**: 152-166 (2018).
- [19] Z. T. Yao, X. S. Ji, P. K. Sarker, J. H. Tang, L. Q. Ge, M. S. Xia, Y. Q. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-sci Rev*, **141**: 105-121 (2015).
- [20] P. Zhang, F. H. Wittmann, M. Vogel, H. S. Müller, T. Zhao, Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete, *Cement Concrete Res*, **100**: 60-67 (2017).
- [21] T. Hemalatha, A. Ramaswamy, A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete, *J Clean Prod*, **147**: 546-559 (2017).
- [22] J. Sun, X. Shen, G. Tan, J. E. Tanner, Compressive strength and hydration characteristics of high-volume fly ash concrete prepared from fly ash, *J Therm Anal Calorim*: (2018).
- [23] J. Mei, H. Tan, H. Li, B. Ma, X. Liu, W. Jiang, T. Zhang, X. Li, Effect of sodium sulfate and nano-SiO<sub>2</sub> on hydration and microstructure of cementitious materials containing high volume fly ash under steam curing, *Constr Build Mater*, **163**: 812-825 (2018).
- [24] A. Wang, C. Zhang, W. Sun, Fly ash effects: I. The morphological effect of fly ash, *Cement Concrete Res*, **33**(12): 2023-2029 (2003).
- [25] A. Wang, C. Zhang, W. Sun, Fly ash effects: II. The active effect of fly ash, *Cement Concrete Res*, **34**(11): 2057-2060 (2004).
- [26] A. Wang, C. Zhang, W. Sun, Fly ash effects: III. The microaggregate effect of fly ash, *Cement Concrete Res*, **34**(11): 2061-2066 (2004).
- [27] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an Activator, *J Am Ceram Soc*, **96**(3): 900-906 (2013).
- [28] D. F. Velandia, C. J. Lynsdale, J. L. Provis, F. Ramirez, A. C. Gomez, Evaluation of activated high volume fly ash systems using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lime and quicklime in mortars with high loss on ignition fly ashes, *Constr Build Mater*, **128**: 248-255 (2016).
- [29] S. Yousefi Oderji, B. Chen, M. R. Ahmad, S. F. A. Shah, Fresh and hardened properties of one-part fly ash-based geopolymer binders cured at room temperature: Effect of slag and alkali activators, *J Clean Prod*, **225**: 1-10 (2019).
- [30] G. Y. Li, Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>, *Cement Concrete Res*, **34**(6): 1043-1049 (2004).
- [31] T. Shi, Z. Li, J. Guo, H. Gong, C. Gu, Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review, *Constr Build Mater*, **202**: 290-307 (2019).
- [32] M. Liu, H. Tan, X. He, Effects of nano-SiO<sub>2</sub> on early strength and microstructure of steam-cured high volume fly ash cement system, *Constr Build Mater*, **194**: 350-359 (2019).
- [33] B. Ma, T. Zhang, H. Tan, X. Liu, J. Mei, H. Qi, W. Jiang, F. Zou, Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of cement-fly ash paste, *Constr Build Mater*, **179**: 89-99 (2018).
- [34] D. Heinz, M. Göbel, H. Hilbig, L. Urbonas, G. Bujauskaite, Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar, *Cement Concrete Res*, **40**(3): 392-397 (2010).
- [35] X. Yang, J. Liu, H. Li, L. Xu, Q. Ren, L. Li, Effect of triethanolamine hydrochloride on the performance of cement paste, *Constr Build Mater*, **200**: 218-225 (2019).
- [36] B. Ma, X. Liu, H. Tan, T. Zhang, J. Mei, H. Qi, W. Jiang, F. Zou, Utilization of pretreated fly ash to enhance the chloride binding capacity of cement-based material, *Constr Build Mater*, **175**: 726-734 (2018).
- [37] P. Hou, K. Wang, J. Qian, S. Kawashima, D. Kong, S. P. Shah, Effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on fly ash hydration, *Cem Concr Compos*, **34**(10): 1095-1103 (2012).
- [38] N. Cristelo, P. Tavares, E. Lucas, T. Miranda, D. Oliveira, Quantitative and qualitative assessment of the amorphous phase of a Class F fly ash dissolved during alkali activation reactions – Effect of mechanical activation, solution concentration and temperature, *Composites Part B: Engineering*, **103**: 1-14 (2016).
- [39] H. Li, D. Xu, S. Feng, B. Shang, Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system, *Constr Build Mater*, **52**: 422-427 (2014).
- [40] H. Li, J. Zhao, Y. Huang, Z. Jiang, X. Yang, Z. Yang, Q. Chen, Investigation on the potential of waste cooking oil as a grinding aid in Portland cement, *J Environ Manage*, **184**(Pt 3): 545-551 (2016).
- [41] H. Li, X. Yang, Z. Jiang, Z. Suo, G. Zhang, J. Wu, L. Yu, Effect of different grinding aids on property of granulated blast furnace slag powder, *Mater Struct*, **48**(12): 3885-3893 (2015).
- [42] H. Li, Z. Jiang, X. Yang, L. Yu, G. Zhang, J. Wu, X. Liu, Sustainable resource opportunity for cane molasses: use of cane molasses as a grinding aid in the production of Portland cement, *J Clean Prod*, **93**: 56-64 (2015).

- [43] S. Kumar, R. Kumar, Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, *Ceram Int*, **37**(2): 533-541 (2011).
- [44] Y. Wang, X. He, Y. Su, H. Tan, J. Yang, M. Lan, M. Ma, B. Strnadel, Self-hydration characteristics of ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) by wet-grinding treatment, *Constr Build Mater*, **167**: 96-105 (2018).
- [45] Y. Li, S. Dai, X. He, Y. Su, Influences of Ultrafine Slag Slurry Prepared by Wet Ball Milling on the Properties of Concrete, *Adv Mater Sci Eng*: (2018).
- [46] X. He, Q. Ye, J. Yang, F. Dai, Y. Su, Y. Wang, B. Strnadel, Physico-chemical Characteristics of Wet-milled Ultrafine-granulated Phosphorus Slag as a Supplementary Cementitious Material, *J Wuhan Univ Technol*, **33**(3): 625-633 (2018).
- [47] Y. Guo, M. Liu, X. He, H. Tan, B. Ma, F. Chen, Effect of wet- and dry-grind fly ash on the durability of concrete, *Zkg Int*, **70**(4): 50-55 (2017).
- [48] H. Tan, X. Zhang, X. He, Y. Guo, X. Deng, Y. Su, J. Yang, Y. Wang, Utilization of lithium slag by wet-grinding process to improve the early strength of sulphoaluminate cement paste, *J Clean Prod*, **205**: 536-551 (2018).
- [49] N. Kotake, M. Kuboki, S. Kiya, Y. Kanda, Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill, *Adv Powder Technol*, **22**(1): 86-92 (2011).
- [50] H. Tan, X. Deng, X. He, J. Zhang, X. Zhang, Y. Su, J. Yang, Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate, *Cem Concr Compos*, **97**: 387-398 (2019).
- [51] C. R. Ward, D. French, Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry, *Fuel*, **85**(16): 2268-2277 (2006).
- [52] F. Zou, H. Tan, Y. Guo, B. Ma, X. He, Y. Zhou, Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain, *J Ind Eng Chem*, **55**: 91-100 (2017).
- [53] H. Tan, Y. Guo, B. Ma, X. Li, B. Gu, Adsorbing Behavior of Polycarboxylate Superplasticizer in the Presence of Ester Group in Side Chain, *J Disper Sci Technol*, **38**(5): 743-749 (2017).
- [54] B. Zhang, W. Liu, X. Liu, Scale-dependent nature of the surface fractal dimension for bi- and multi-disperse porous solids by mercury porosimetry, *Appl Surf Sci*, **253**(3): 1349-1355 (2006).
- [55] A. Neimark, A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **191**(1): 258-262 (1992).
- [56] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-Chong, P. Dangla, Surface fractal analysis of pore structure of high-volume fly-ash cement pastes, *Appl Surf Sci*, **257**(3): 762-768 (2010).
- [57] J. Yang, Y. Su, X. He, H. Tan, Y. Jiang, L. Zeng, B. Strnadel, Pore structure evaluation of cementing composites blended with coal by-products: Calcined coal gangue and coal fly ash, *Fuel Processing Technology*, **181**: 75-90 (2018).
- [58] J. Yang, J. Huang, X. He, Y. Su, H. Tan, W. Chen, X. Wang, B. Strnadel, Segmented fractal pore structure covering nano- and micro-ranges in cementing composites produced with GGBS, *Constr Build Mater*, **225**: 1170-1182 (2019).
- [59] L. Zhang, B. Chen, Hydration and Properties of Slag Cement Activated by Alkali and Sulfate, *J Mater Civil Eng*, **29**(9): (2017).
- [60] L. Qin, X. Gao, Properties of coal gangue-Portland cement mixture with carbonation, *Fuel*, **245**: 1-12 (2019).
- [61] T. Chen, X. Gao, How carbonation curing influences ca leaching of Portland cement paste: Mechanism and mathematical modeling, *J Am Ceram Soc*, **0**(0).
- [62] J. Yang, F. Wang, Z. Liu, Y. Liu, S. Hu, Early-state water migration characteristics of superabsorbent polymers in cement pastes, *Cement Concrete Res*, **118**: 25-37 (2019).
- [63] Y. Huang, C. Xu, H. Li, Z. Jiang, Z. Gong, X. Yang, Q. Chen, Utilization of the black tea powder as multifunctional admixture for the hemihydrate gypsum, *J Clean Prod*, **210**: 231-237 (2019).
- [64] L. Qin, X. Gao, T. Chen, Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials, *J Clean Prod*, **191**: 220-232 (2018).
- [65] Y. Wang, Y. Cao, P. Zhang, Y. Ma, T. Zhao, H. Wang, Z. Zhang, Water absorption and chloride diffusivity of concrete under the coupling effect of uniaxial compressive load and freeze-thaw cycles, *Constr Build Mater*, **209**: 566-576 (2019).
- [66] Q. Wang, D. Wang, H. Chen, The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete, *Cem Concr Compos*, **83**: 125-137 (2017).
- [67] A. Gonzalez-Corominas, M. Etxeberria, C. S. Poon, Influence of steam curing on the pore structures and mechanical properties of fly-ash high performance concrete prepared with recycled aggregates, *Cem Concr Compos*, **71**: 77-84 (2016).
- [68] J. Yang, F. Wang, X. He, Y. Su, Pore structure of affected zone around saturated and large superabsorbent polymers in cement paste, *Cem Concr Compos*, **97**: 54-67 (2019).
- [69] T. Liu, S. Qin, D. Zou, W. Song, Experimental investigation on the durability performances of concrete using cathode ray tube glass as fine aggregate under chloride ion penetration or sulfate attack, *Constr Build Mater*, **163**: 634-642 (2018).
- [70] P.-K. Hou, S. Kawashima, K.-J. Wang, D. J. Corr, J.-S. Qian, S. P. Shah, Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar, *Cem Concr Compos*, **35**(1): 12-22 (2013).
- [71] M. Narmluk, T. Nawa, Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures, *Cement Concrete Res*, **41**(6): 579-589 (2011).
- [72] P. Shen, L. Lu, Y. He, M. Rao, Z. Fu, F. Wang, S. Hu, Experimental investigation on the autogenous shrinkage of steam cured ultra-high performance concrete, *Constr Build Mater*, **162**: 512-522 (2018).