

Wpływ jonów fosforanowych PO_4^{3-} na proces hydratacji cementu

Effect of phosphate PO_4^{3-} ions on cement hydration

1. Wstęp

W celu ograniczenia emisji CO_2 do atmosfery, elektrownie i elektrociepłownie zaczęły stosować paliwa otrzymywane ze źródeł odnawialnych. Wśród paliw odnawialnych największe znaczenie ma biomasa (1-2). Popioły lotne z równoczesnego spalania węgla i biomasy mają inne właściwości niż popioły z węgla kamiennego (3-7). Największe znaczenie w Polsce ma biomasa drzewna (w postaci trocin, zrębków, pyłu) i biogaz, ale również, klasyfikowane jako biomasa, odpady z produkcji zwierzęcej i roślinnej (wytloki z rze-paku, wytloki z produkcji kawy zbożowej i mączka mięsno-kostna). Cechą charakterystyczną tych materiałów jest podwyższona zawartość związków fosforu (4). Zawartość P_2O_5 w popiele ze spalania węgla kamiennego wynosi około 0,1%, w popiele z wierzby – około 5% (8), a w popiele z mączki mięsno-kostnej – nawet 70% (9). Zgodnie z normą PN-EN 450-1 udział związków fosforu w popiołach z równoczesnego spalania węgla i biomasy nie może przekroczyć 100 mg rozpuszczalnych fosforanów (P_2O_5) na kilogram popiołu.

Znaczna zawartość rozpuszczalnych w wodzie fosforanów sodu i potasu, wprowadzanych do cementu wraz z dodatkiem popiołów lotnych ze spalania biomasy, może mieć duży wpływ na proces jego hydratacji (3, 4).

Jak wiadomo, jony PO_4^{3-} reagują z jonami Ca^{2+} w fazie ciekłej zaczynu, w wyniku czego na powierzchni ziaren cementu strąca się bardzo trudno rozpuszczalny fosforan wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w formie drobnokrystalicznej i słabo przepuszczającej wodę warstewki, której obecność w znacznym stopniu utrudnia proces hydratacji cementu (5). Trudno rozpuszczalne w wodzie fosforany mogą również krystalizować w porach zaczynu (5). Z tych względów jony fosforanowe mają wpływ na czas wiązania i wytrzymałość cementu (10-12). Cement zawierający znaczną ilość rozpuszczalnych związków fosforu wolniej wiąże i ma mniejszą wytrzymałość po 2 dniach twardnienia (7).

1. Introduction

The fuel from renewed sources, first of all the biomass, have been used by power and thermal power plants to reduce CO_2 emission to the atmosphere (1-2). The fly ash generated as a result of simultaneous coal and biomass combustion reveal different properties than those from the bituminous coal combustion (3-7). In Poland the wooden biomass (sawdust, wooden chips) and the biogas are the most important; the wastes from animal and vegetable processing (for example rape and cereal residue, meat-bone flour) are classified as biomass as well. The high phosphorus level is an important feature of these materials (4). The P_2O_5 content in the bituminous coal ash is 0.1% approximately, while in the fly ash from the willow combustion – about 5% (8) and from the meat-bone flour as much as 70% respectively (9). According to the PN-EN 450-1 standard the ratio of phosphorus compounds in the fly ash from simultaneous coal and biomass combustion should not exceed 100 mg of soluble phosphates (P_2O_5) per 1 kg fly ash.

Significant amount of water soluble sodium and potassium phosphates added to cement together with the fly ash from biomass combustion has a great impact on the hydration process (3, 4).

As it is commonly known the PO_4^{3-} ions enter the reaction with the Ca^{2+} in the liquid phase in the paste resulting in the precipitation of the very poorly soluble calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, producing fine crystalline impermeable layer on cement grains, hindering seriously the hydration of cement (5). The poorly soluble phosphates can crystallize in the pores too (5). Therefore in the presence of phosphates setting time and strength of cement are affected (10-12). Cements with substantial amount of soluble phosphorus compounds reveal slower setting and lower strength after 2-day hardening (7).

As Bérnard et al. reported (13) the composition of the liquid phase changes in the presence of soluble phosphates; however, the retarding effect on cement hydration is ambiguous. According to Cau Dit Coumes et al. (11) and Bérnard et al. (14) the retarding

Wyniki Bérnarda i in. (13) wykazują, że obecność rozpuszczalnych fosforanów powoduje zmianę składu fazy ciekłej zaczynu, jednakże ich opóźniający wpływ na proces hydratacji cementu nie jest jednoznaczny. Według Cau Dit i in. (11) oraz Bérnarda i in. (14) opóźniające działanie jonów PO_4^{3-} na proces hydratacji cementu występuje wówczas, gdy ich stężenie w zaczynie nie przekracza $0,2 \text{ mol/dm}^3$. W takim przypadku stężenie jonów Ca^{2+} w roztworze maleje proporcjonalnie do zawartości rozpuszczalnych fosforanów w zaczynie. Natomiast w przypadku, gdy stężenie jonów PO_4^{3-} w zaczynie zawarte jest w przedziale od $0,2$ do $0,5 \text{ mol/dm}^3$, następuje przyspieszenie procesu hydratacji cementu (11, 14). Ma i Brown (15) wykazali możliwość powstawania hydroksyapatytu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ w zaczynie cementowym, w którym stężenie jonów PO_4^{3-} przekracza 25 g/dm^3 .

Prezentowana praca przedstawia wyniki badań wpływu jonów fosforanowych wprowadzonych do zaczynu cementowego w formie fosforanu sodu $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, na proces hydratacji cementu i łąściwości zaczynu, a mianowicie czas wiązania i wytrzymałość.

2. Materiały i metody

W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, którego skład chemiczny i fazowy podano w tablicy 1.

Fosfor dodawano w formie fosforanu sodu $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ analitycznej czystości, który rozpuszczano w wodzie zarobowej. Dodatek fosforanu przeliczono na zawartość P_2O_5 w stosunku do masy cementu.

Tablica 1/ Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY CEMENTU CEM I 42,5R
CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT

Składnik Component	Zawartość składnika, % mas. Percentage, % mass	Udział faz mineralnych, % mas.* Phase content, % mass*
Str. prażenia Loss on ignition	3,49	
SiO_2	19,98	
Al_2O_3	4,73	
Fe_2O_3	2,05	
$\text{CaO}_{\text{całkowite}}$	62,21	$\text{C}_3\text{S} - 60$
MgO	1,44	$\beta\text{-C}_2\text{S} - 10$
SO_3	2,77	$\text{C}_3\text{A} - 9$
Na_2O	0,61	$\text{C}_4\text{AF} - 6$
K_2O	2,31	
TiO_2	0,33	
Cl^-	0,04	
$\text{CaO}_{\text{wolne}}$	2,31	
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{scat.}}$	0,10	

* Uwaga: zawartość faz mineralnych obliczono metodą Bogue'a

* Remark: Calculation according to Bogue

action of PO_4^{3-} occurs as their concentration in the paste does not exceed 0.2 mole/dm^3 . Then the Ca^{2+} ions concentration in the solution decreases proportionally to the content of soluble phosphates in the paste. On the other side, when the PO_4^{3-} ions concentration in the paste is in the range from 0.2 to 0.5 mol/dm^3 , the acceleration of cement hydration is observed (11, 14). Ma and Brown (15) proved the possibility of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ formation in cement paste at PO_4^{3-} ions concentration exceeding 25 g/dm^3 .

The results of experiments dealing with the influence of phosphate ions, introduced to cement paste in the form of sodium phosphate $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, on the hydration process and the properties of cement paste, viz. setting time and strength are presented.

2. Materials and methods

Portland cement type CEM I 42.5R was used in the studies; the chemical and phase composition of cement is given in Table 1.

The sodium phosphate $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ of analytical purity, dissolved in the process water was used; the phosphate ratio was calculated as % P_2O_5 by mass of cement.

The following measurements were carried out:

- heat evolved during cement hydration and evaluation of hydration degree by XRD and thermoanalytical methods,
- determination of consistency, setting time (cement paste), compressive strength (cement mortar), observations of microstructure by SEM, porosity characteristics (mercury porosimetry).

3. The properties of cements with various P_2O_5 admixtures

The results relating to the properties of cement paste hydrated with various soluble P_2O_5 content are shown in Table 3.

Na_3PO_4 added in amount not exceeding $0.25 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ of cement does not change the water demand of cement (Table 3); this effect is hardly visible as far as at $0.25 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ of cement and increases up to about 2% at 12 g in 1 kg of binder (the change estimated for 6% of initial value). One can conclude that in the presence of soluble phosphate the viscosity of paste is reduced, at the same water content.

On the other side a systematical increase of initial setting time is found with percentage of phosphate. At $0.25 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ of cement the initial setting is 330 min. , that is three times longer, while at $12.5 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ of cement this period is three times shortened.

The mortars produced from cements with sodium phosphate admixture show lower compressive strength after 2 days; the lowest value corresponds to $0.0125 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ of cement, as well as to $0.25 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ cement. After 7-day hardening the mortar with the lowest phosphate content (C1) reveals lower strength and becomes lower and lower for the mortars with $0.125 \text{ g P}_2\text{O}_5$ (C4)

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ P₂O₅ W CEMENTCIE

CONTENT OF P₂O₅ IN CEMENT SAMPLES

Próbka Sample	Ilość dodatku P ₂ O ₅ , g/kg spoiwa Added P ₂ O ₅ /kg of cement	Całkowita zawartość P ₂ O ₅ , %mas. spoiwa P ₂ O ₅ total content, %mass of binder	Całkowita zawartość Na ₂ O, %mas. cementu Na ₂ O total content, %mass of cement
CO	0	0,100	0,610
C1	0,0125	0,101	0,612
C2	0,025	0,103	0,613
C3	0,0375	0,104	0,615
C4	0,125	0,113	0,626
C5	0,25	0,125	0,642
C6	2,5	0,35	0,929
C7	12,5	1,35	2,207

Przeprowadzono następujące badania:

- cementu: ciepło hydratacji, stopień hydratacji (analiza rentgenograficzna i termiczna),
- zaczynu i zaprawy: konsystencja, czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie, mikrostruktura (skaningowy mikroskop elektronowy), porowatość (porozymetria rтęciovа).

3. Właściwości cementu z różnym dodatkiem P₂O₅

Wyniki badań właściwości cementu z różnym dodatkiem rozpuszczalnego P₂O₅ zestawiono w tablicy 3.

Dodatek Na₃PO₄ w ilości nieprzekraczającej 0,25g P₂O₅/kg spoiwa nie wpływa na właściwą ilość wody w zaczynie cementowym (tablica 3). Ten wpływ zaznacza się nieznacznie dopiero przy dodatku 2,5g P₂O₅/kg cementu i wzrasta do około 2% (6% względnych), gdy dodatek P₂O₅ wynosi 12,5g w 1 kg spoiwa. Rozpuszczalny fosforan sodu zmniejsza więc lepkość zaczynu, przy tej samej zawartości wody zarobowej.

Natomiast początek wiązania ulega stopniowemu zwiększeniu ze wzrostem ilości fosforu. W przypadku zwiększenia dodatku fosforanu sodu do 2,5g P₂O₅/kg cementu czas wiązania wzrósł do 330 minut (a więc trzykrotnie). Natomiast czas wiązania cementu zawierającego dodatek P₂O₅ wynoszący 12,5g/kg cementu uległ trzykrotnemu skróceniu.

Zaprawy z cementu zawierającego dodatek fosforanu sodu osiągają niższą wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach, przy czym ten spadek jest największy w przypadku 0,0125g P₂O₅/kg cementu i osiąga prawie tą samą wartość, gdy ilość dodanego P₂O₅ wynosi 0,25 g/kg cementu. Także po 7 dniach występuje spadek wytrzymałości w przypadku zaprawy z najmniejszym dodatkiem fosforanu (C1) i ulega ponow-

and 0.25 g P₂O₅ (C5) respectively. This tendency is visible after 28 day storage too. There is an analogy to the French results (11, 14). The strength decreases is significant in the case of mortar with 2.5 g P₂O₅ (C6) after 28 days. In this case the phosphate content contributes to the significant reduction of strength, many times higher than in the presence of 12.5 g P₂O₅ (C7). In the latter case, in turn, the hydration is disturbed by the precipitation of insoluble calcium phosphate. (see 4.2; Figs 2 and 3).

4. Cement hydration

4.1. Microcalorimetry

The pastes with various sodium phosphate content were studied by calorimetric method. The results of calorimetric measurements are presented in Table 4; some series of heat evolution curves are plotted in Fig. 1.

Sodium phosphate added as 0.0375 g P₂O₅/kg of cement does not affect practically the heat evolved during 24 h hydration of cement.

Tablica 3/ Table 3

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU Z RÓŻNYM DODATKIEM Na₃PO₄·12H₂O
PHYSICAL PROPERTIES OF CEMENTS WITH ADDITION OF Na₃PO₄·12H₂O

Próbka Sample	Czas wiązania ¹⁾ Setting time ¹⁾ , min	Ilość wody ¹⁾ Water demand ¹⁾ , %	Wytrzymałość na ściskanie, MPa, dni ²⁾ : Compressive strength, MPa, days ²⁾ :		
			2	7	28
C0	110	28,0	33,0	39,4	55,2
C1	115	28,0	27,4	34,9	47,6
C2	130	28,0	30,9	40,1	51,6
C3	145	28,0	30,2	39,4	53,3
C4	160	28,0	29,5	38,1	55,1
C5	170	28,0	27,9	36,1	49,1
C6	330	27,1	10,8	30,0	31,6
C7	35	26,4	1,8	3,1	5,5

¹⁾ Czas wiązania i konsystencja normowa zaczynów według PN-EN 196-3

¹⁾ Setting time and consistency according to PN-EN 196-3

²⁾ Wytrzymałość na ściskanie według PN-EN 196-1

³⁾ Compressive strength of mortars according to PN-EN 196-1

nemu zmniejszeniu poczynając od 0,125g P₂O₅ (C4) i 0,25g P₂O₅ (C5) odpowiednio po 7 i 28 dniach. Jest to więc pewna analogia do wyników badań francuskich (11,14). Spadek wytrzymałości po 28 dniach jest duży w przypadku C6 (2,5g dodanego P₂O₅) i wielokrotnie większy przy dodatku 12,5g P₂O₅ (C7). Ten duży dodatek powoduje prawdopodobnie znaczne zahamowanie procesu hydratacji w przypadku C6. Natomiast zmiany spowodowane dodatkiem 12,5g P₂O₅ są związane z zakłóceniami procesu hydratacji wyrażającymi się strąceniem znacznych ilości nierozpuszczalnego w wodzie fosforanu wapnia (punkt 4.2 i rysunki 2 oraz 3).

4. Hydratacja cementu

4.1. Mikrokalorymetria

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych cementu z różnym dodatkiem fosforanu sodu zamieszczono w tablicy 4 oraz dla wybranych prób przedstawiono na rysunku 1.

Tablica 4 / Table 4

CIEPŁO HYDRATACJI CEMENTÓW

HEAT OF HYDRATION

Próbka Sample	Ciepło hydratacji w kJ/kg, godziny: Heat of hydration, kJ/kg, hours:					
	12	24	36	41	48	72
C0	86	168	207	217	228	255
C1	84	168	207	217	228	256
C2	74	167	212	223	234	263
C3	76	167	211	222	233	262
C4	74	156	197	207	220	245
C5	73	152	196	208	220	250
C6	38	88	146	164	183	217
C7	28	72	119	133	151	186

Wpływ dodatku fosforanu sodu wynoszącego 0,0375g P₂O₅/kg cementu praktycznie nie wpływa na ilość wydzielonego ciepła po 24h, a więc oddziałuje w niewielkim stopniu. Niemniej jednak w okresie 12h znacznie zmniejsza się ciepło hydratacji. Jednakże w zakresie od 0,025 do 0,25 g P₂O₅/kg cementu wpływ ten jest niewielki, co stosunkowo dobrze koresponduje z wynikami wytrzymałości na ściskanie cementu kontrolnego (tablica 4). Dodatki 2,5 i 12,5 g P₂O₅/kg spoiwa dają bardzo znaczne zmniejszenie ciepła twardnienia, tak po 12 jak i po 24 h hydratacji. Zależność ta rozciąga się aż do 36 godzin. Zgadza się to bardzo dobrze

However, the heat evolved during the first 12 h is significantly low. The effect of additive content in the range from 0.025 to 0.25 g P₂O₅/kg on the calorimetric results is negligible as well, and the values are similar to those for reference sample corresponds well with the strength data (see Table 4). At 2.5 and 12.5 g P₂O₅/kg of cement the retarding effect is well visible, as well as the second peak on the calorimetric curve is broadened and flattened. The heat evolved is significantly reduced either after 12 h or after 24 h hydration, up to the period of 36 h. These results are compatible with the strength data (see Fig. 1).

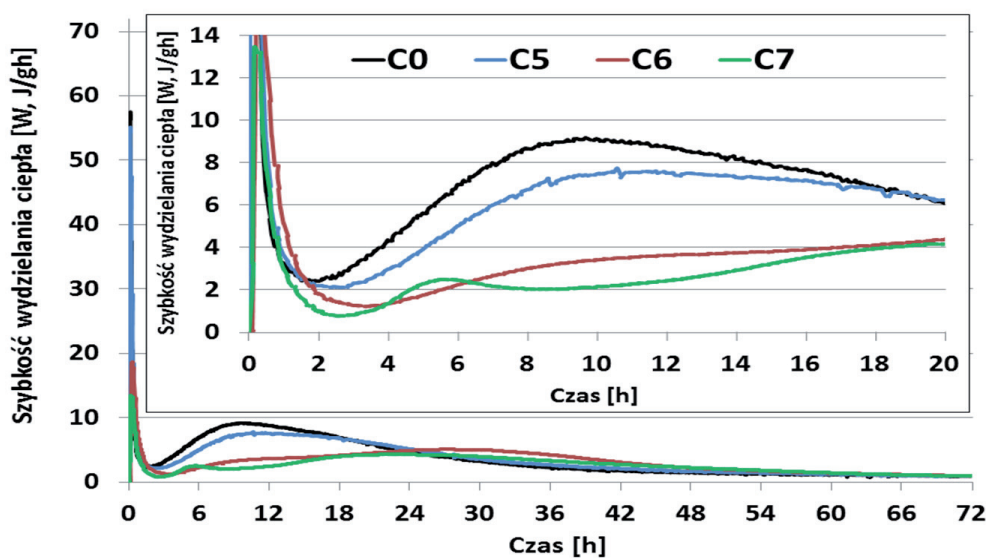
The change of water demand and parameters derived from the calorimetric studies should be discussed additionally taking into account the increasing NaOH content in the liquid phase of the paste, accompanying the increasing phosphate content. As it is commonly known the hardening is intensified in the presence of NaOH and therefore the 2-day strength simultaneously increases.

4.2. XRD studies

The XRD studies were carried out for the series of samples C7 with 1.35% P₂O₅. The XRD patterns are plotted in Fig. 2.

After 5.5 h hydration the peak of Ca₃(PO₄)₂ (Fig. 2) appears and its intensity increases up in the 48 h hydrating sample. Very weak peak of portlandite is visible after 3 h hydration; its intensity increases markedly within 48 h. An intensive hydrolysis of alite is thus proved and the amount of Ca(OH)₂ released is higher than that combined to form calcium phosphate. This is proved subsequently by the intensities of relevant peaks after 2-day hydration (Fig. 3). In turn, the comparison of Ca₃(PO₄)₂ peaks on the XRD patterns attributed to C7 sample hydrated 2 and 7 days respectively leads to the conclusion that the amount of this phase shows no increase.

There is no calcium phosphate peak on the XRD pattern of C5 paste and the peak attributed to calcium hydroxide reveals similar intensity as in the case of reference paste. This is well correlated



Rys. 1. Krzywe kalorymetryczne cementu CEM I 42,5R z dodatkiem P₂O₅, w/c =0,5

Fig. 1. Calorimetric curves of cement CEM I 42,5R with addition of P₂O₅, w/c = 0.5

z wytrzymałością na ściskanie. Obie ilości dodatku powodują wydłużenie okresu indukcji i, jak już zaznaczono, zmniejszenie sumarycznego efektu cieplnego. Równocześnie maksimum szybkości wydzielania ciepła jest słabo zaznaczone i znacznie przesunięte w czasie (rysunek 1).

Badania właściwej ilości wody oraz ciepła hydratacji wymagają jednak komentarza. Rosnącemu dodatkowi fosforu towarzyszy zwiększająca się zawartość NaOH w fazie ciekłej zaczynu. Jak wiadomo NaOH przyspiesza twardnienie i równocześnie zwiększa wytrzymałość po 2 dniach.

4.2. Badania rentgenograficzne

Badaniami rentgenograficznymi objęto głównie cement C7 zawierający 1,35% P_2O_5 . Dyfraktogramy tych próbek po różnym czasie hydratacji pokazano na rysunku 2.

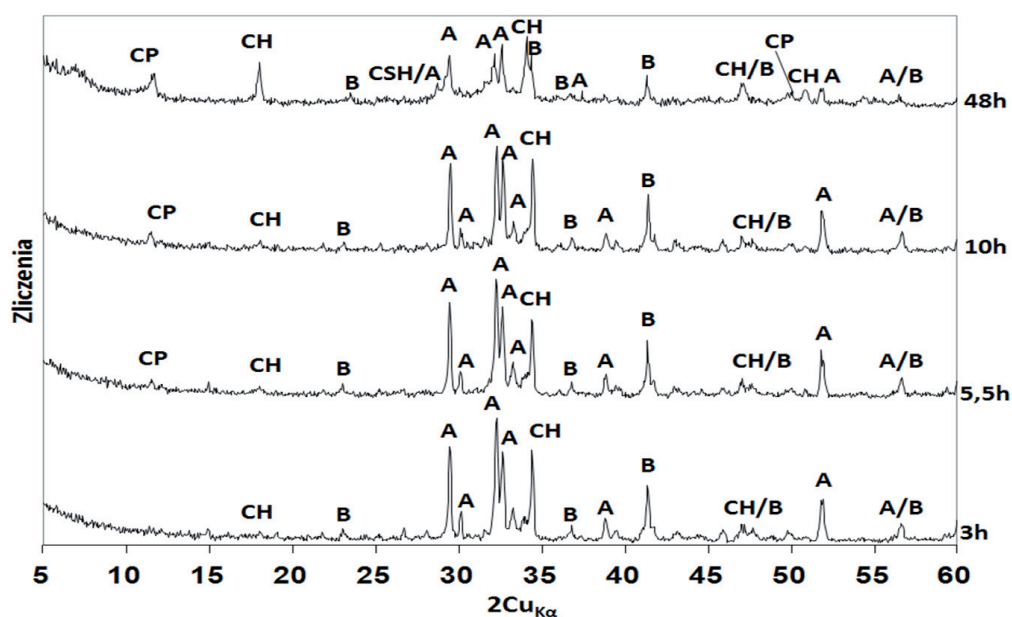
with the heat evolved after 48 h hardening; the difference between C5 and reference is as low as 4%.

4.3. Observations under the scanning electron microscope

Observations under the scanning electron microscope reveal the occurrence of calcium phosphate; simultaneously a substantial amount of phosphorus and sodium is detected in the C-S-H phase (Fig. 5). Presumably a nano-mixture of C-S-H and amorphous $Ca_3(PO_4)_2$ is produced.

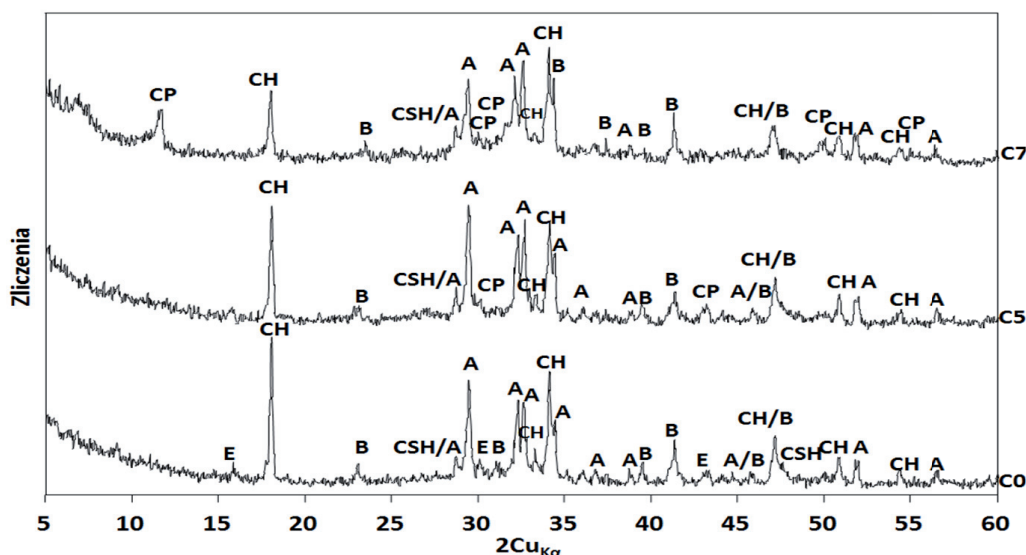
4.4. Porosity measurements

The results of porosity determination are shown in Tables 6-7. The total porosity of paste prepared from C2 cement admixed with 0.025 g P_2O_5 /kg of cement is higher than the porosity of paste C0



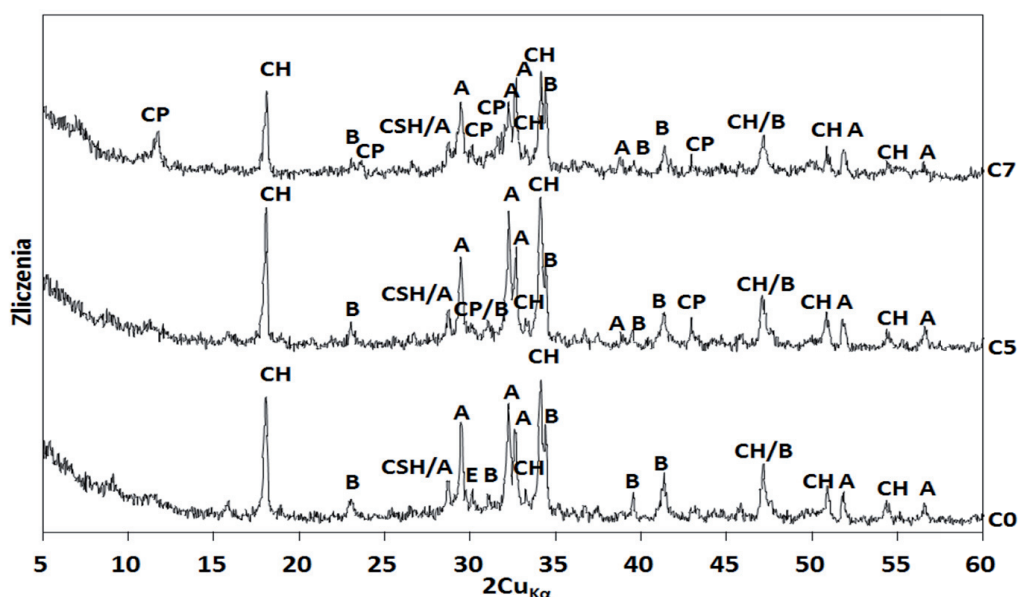
Rys. 2. Dyfraktogramy zaczynu z cementu C7 po 3; 5,5; 10 i 48 godzinach hydratacji: A – C₃S, B – β-C₂S, CH – Ca(OH)₂, CP – Ca₃(PO₄)₂

Fig. 2. XRD patterns of C7 cement paste C7 after 3; 5,5; 10 and 48 hours of hydration : A – C₃S, B – β-C₂S, CH – Ca(OH)₂, CP – Ca₃(PO₄)₂



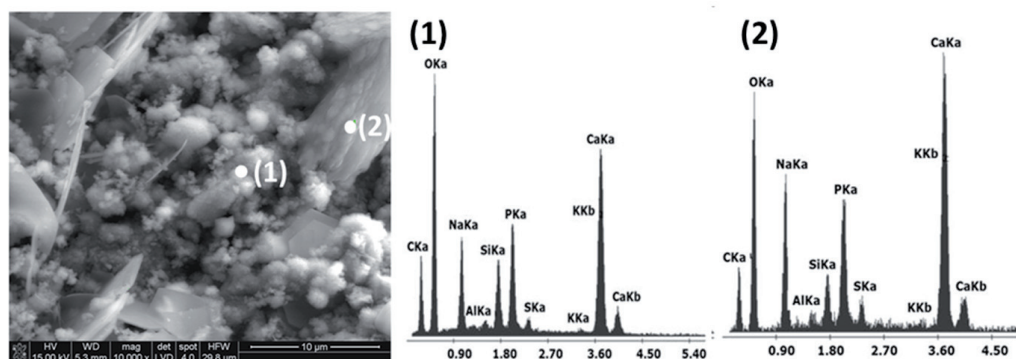
Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynów cementowych po 2 dniach hydratacji: A – C₃S, B – β-C₂S, CH – Ca(OH)₂, CP – Ca₃(PO₄)₂, E – ettringit

Fig. 3. XRD patterns of cement paste after 2 days of hydration: A – C₃S, B – β-C₂S, CH – Ca(OH)₂, CP – Ca₃(PO₄)₂, E – ettringite



Rys. 4. Dyfraktogramy zaczynów cementowych po 7 dniach hydratacji: A - C₃S, B - β-C₂S, CH - Ca(OH)₂, CP - Ca₃(PO₄)₂, E - ettringit

Fig.4. XRD patterns of cement paste after 7 days of hydration: A - C₃S, B - β- C₂S, CH - Ca(OH)₂, CP - Ca₃(PO₄)₂, E - ettringite



Rys. 5. Mikrostruktura zaczynu cementu C7, w której występuje fosforan wapnia. Mikroanalizy fosforanu wapnia oraz fazy C-S-H zawierającej znaczną ilość fosforu i sodu.

Fig. 5. Microstructure of C7 mortar that contains calcium phosphate. Microanalysis of calcium phosphate and C-S-H phase containing significant amount of phosphorus and sodium.

Tablica 6/ Table 6

ROZKŁAD WIELKOŚCI PORÓW W ZACZYNACH CEMENTOWYCH PO 2 DNIAH HYDRATAcji

PORE SIZE DISTRIBUTIONS OF PASTES AFTER 2 DAYS

Próbka Sample	Porowatość całkowita Total porosity, mm ³ /g	Średnia średnica porów Average pore diameter, nm	Rozkład wielkości porów po 2 dniach,% Pore size distribution after 2 days, %			
			< 10 nm	10 – 100 nm	100 – 1000 nm	>1000 nm
C0	724	86,8	12,2	40,8	28,1	18,9
C2	818	87,6	8,5	42,6	30,6	18,3
C5	839	97,5	5,7	43,1	31,4	19,8

Po 5,5 godzinach hydratacji na dyfraktogramie zaczynu pojawia się refleks fosforanu wapnia Ca₃(PO₄)₂ (rysunek 2), którego intensywność wzrasta aż do 48 h. Bardzo słaby refleks portlandytu pojawia się po 3 h, a jego intensywność wzrasta znacznie po 48 h. Wskazuje to na szybką hydrolizę alitu w tym okresie (133 kJ/kg cementu punkt 4.1 tablica 4), a ilość wydzielonego Ca(OH)₂ przekracza szybkość jego wiązania w fosforan wapnia, co potwierdza

without admixture; the difference is 16 and 8% after 2 and 7 days respectively. The average pore diameter increases too. In the case of C5 cement the pore diameter in the paste is about 10-12% higher as compared to the value for C0 sample.

In all the pastes with soluble P₂O₅ the ratio of gel-pores (d < 10 nm) is reduced at similar capillary pores and macropores volume

Próbka Sample	Porowatość całkowita Total porosity, mm ³ /g	Średnia średnica porów Average pore diameter, nm	Rozkład wielkości porów po 7 dniach, % Pore size distribution after 7 days, %			
			< 10 nm	10 – 100 nm	100 – 1000 nm	>1000 nm
C0	649	96,9	27,4	34,9	22,9	16,6
C2	691	97,1	19,3	36,7	22,3	21,7
C5	702	107,1	18,0	37,5	23,3	21,2

intensywność tych pików po 2 dniach hydratacji (rysunek 3). Porównanie intensywności refleksu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ na rentgenogramach próbki C7 po 2 i 7 dniach pokazuje z kolei, że w tym okresie ilość tej fazy nie uległa zwiększeniu.

Na dyfraktogramie zaczynu C5 brak refleksu fosforanu wapnia, natomiast pik portlandytu ma porównywalną intensywność z zaczynem wzorcowym. Jest to dobrze skorelowane z ciepłem twardnienia po 48 godzinach (tablica 4), które w przypadku próbki C5 różni się od wzorca o niecałe 4%.

4.3. Obserwacje elektronowym mikroskopem skaningowym

Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały obecność fosforanu wapnia, a analizy fazy C-S-H (rysunek 5) pokazują znaczną zawartość fosforu i sodu. Jest prawdopodobne, że C-S-H tworzy nanomieszanie z amorficznym $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

4.4. Pomiary porowatości

Wyniki badań mikroporowatości zaczynów cementowych przedstawiono w tablicach 6-7. Porowatość całkowita zaczynu z cementu C2, zawierającego dodatek 0,025g P_2O_5 /kg cementu, jest większa niż zaczynu z cementu C0, a różnica wynosi 16 i 8%, odpowiednio po 2 i 7 dniach. Zwiększyła się także średnia średnica porów w zaczynie. W przypadku cementu C5, średnica porów w zaczynie jest około 10-12% większa w stosunku do cementu C0.

Wszystkie badane cementy zawierające dodatek rozpuszczalnego P_2O_5 wykazują spadek zawartości porów żelowych ($d < 10$ nm), przy porównywalnej ilości porów kapilarnych i makroporów ($d > 1000$ nm). Zmiana porowatości zaczynu C6 i C7 po 2 i 7 dniach hydratacji wiąże się prawdopodobnie ze znacznie mniejszym przyrostem zawartości C-S-H wynikającym z opóźnienia hydratacji cementu.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Dodatek fosforanu sodu do zaczynu spowalnia proces hydratacji cementu, wydłużając okres indukcji i zmniejszając sumaryczny efekt cieplny.

($d > 1000$ nm). The change of porosity is presumably the consequence of low C-S-H content, resulting from the retarded cement hydration.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from the results presented above:

1. The sodium phosphate added to cement paste has a retarding effect - the induction period becomes longer and the total heat evolved is reduced.
2. The formation of calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, with presumably hindering action on cement hydration occurs.
3. The mortars with soluble P_2O_5 exhibit higher total porosity and larger pore diameters in cement matrix.
4. The sodium phosphate added to cement paste in amount not higher than 0.250g P_2O_5 /kg of cement does not affect seriously the hydration process.
5. The sodium phosphate added to cement paste in amount 2.5 and 12.5 g P_2O_5 /kg of cement has a substantial retarding impact - the induction period becomes longer and the total heat evolved value decreases.

However, summarizing the results presented above one should underline that phosphorus entered the paste in the form of sodium phosphate. It is known that sodium in reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is transformed into the sodium hydroxide; the latter one is an effective hardening accelerator. Therefore at the shortage of sodium in the paste the results can be quite different.

Literatura / References

1. H. Krac, Z. Modliński, M. Kantorek, T. Butmankiewicz, M. Grabowicz, S. Szczepaniak, *Energ.*, **10**, s. 385-392 (2010).
2. R. Rajamma, R. J. Ball, L. A. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, *J. Haz. Mat.*, **172**, s. 1049-1060 (2009).
3. G. Winnicka, J. Zuwała, *Współspalanie biomasy w energetyce – ocena wpływu na skład chemiczny popiołu*, Opracowanie IChPW, Zabrze 2005.
4. W. Kurdowski, *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.

2. Tworzy się fosforan wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, który prawdopodobnie utrudnia proces hydratacji.
3. Zaprawy zawierające rozpuszczalny P_2O_5 cechują się większą porowatością całkowitą i większą średnicą porów w macierzy cementowej.
4. Dodatek fosforanu sodu w ilości 0,250g P_2O_5 /kg cementu i mniejszej wpływa nieznacznie na proces hydratacji cementu, a wartości wydzielonego ciepła hydratacji ulegają niewielkim zmianom w stosunku do cementu kontrolnego.
5. Dodatek fosforanu sodu w ilości 2,5 i 12,5g P_2O_5 /kg cementu powoduje znaczne spowolnienie procesu hydratacji cementu, wydłużenie okresu indukcji i zmniejszenie sumarycznego efektu cieplnego.

Oceniając uzyskane wyniki doświadczalne trzeba jednak podkreślić, że fosfor dodawano w formie soli sodowej. Jak wiadomo sól, który przekształca się w wodorotlenek w wyniku reakcji z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jest znacznym przyspieszaczem twardnienia. Z tego względu trzeba wziąć pod uwagę, że brak tego składnika w zaczynie może w znacznym stopniu zmienić uzyskane wyniki.

Temat zrealizowano w ramach działalności statutowej Nr 11.11.160.938.

5. P. C. Hewlett (red.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Science & Technology Books (2004).
6. A. A. Tabikh, F. M. Miller, *Cem. Concr. Res.*, **1**, 663 (1971).
7. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu, Dni Betonu „Tradycja i nowoczesność”, 9-11 Października 2006, Wisła, s. 591-601, Polski Cement, Kraków 2006.
8. R. W. Breyers, *Prog. En. Comb. Sci.*, **22**, s. 29 (1996).
9. M. Pronobis, *Biom. Bioen.*, **28**, s. 375 (2005).
10. J. Małolepszy, E. Tkaczewska, Fly ash from co-burning bituminous coal and biomass – effect on properties of cement, 9th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP-242, s.165-174, Warszawa 2007.
11. C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, *Cem. Concr. Res.*, **33**, s. 305–316 (2003).
12. S. Arun, Y. Wagh and Seung, J. Jeong, *Am. Cer. Soc.*, **86**, s. 1838–1844 (2003).
13. P. Bernard, S. Garrault, A. Nonat, C. Cau Dit Coumes, *Cem. Concr. Res.*, **38**, s. 1137-1141 (2008).
14. P. Bernard, S. Garrault, A. Nonat, C. Cau Dit Coumes, *J. Europ. Cer. Soc.*, **25**, s.1877-1883 (2008).
15. W. Ma, P. W. Brown, *Adv. Cem. Res.*, **21**, s. 1–12 (1994).