

## Skład fazowy zaczynów żużlowych aktywowanych alkaliami

### Pastes phase composition of alkali activated slag

#### 1. Wprowadzenie

W grupie spoiw zawierających granulowany żużel wielkopiecowy, oprócz powszechnie stosowanych cementów hutniczych i portlandzkich żużlowych, od kilkudziesięciu lat rośnie znaczenie tak zwanych spoiw żużlowo-alkalicznych nie zawierających klinkieru portlandzkiego (1-5).

Spoiva żużlowo-alkaliczne są mieszaninami mielonego żużla oraz aktywatora alkalicznego, wprowadzonego w procesie mielenia żużla lub (zdecydowanie częściej stosowane rozwiązanie) dodawanego w trakcie mieszania składników zaczynu, zaprawy lub betonu. Poza klasycznymi rozwiązaniami, w których stosuje się alkaliczną aktywację granulowanego żużla wielkopiecowego, znane są również technologie wykorzystujące inne żużle o wysokim stopniu zeszklenia (na przykład żużle pomiedziowe, granulowany żużel fosforowy) (3). Założenia alkalicznej aktywacji granulowanych żużli wielkopiecowych zostały przedstawione przez Kühla (6) już w roku 1907, a następnie rozwinięte przez Purdona (7) w roku 1940. Badania te nie doprowadziły jednak do przemysłowego zastosowania tej metody i dopiero prace Głuchowskiego (1, 8) stworzyły podstawy do rozwoju technologii spoiw żużlowo-alkalicznych. Jego prace z lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku rozwinęły technologię bezklinkierowych spoiw żużlowo-alkalicznych i doprowadziły do fazy produkcji przemysłowej (8).

Stosunkowo małe zużycie energii w procesie produkcji tych spoiw, ich duża wytrzymałość oraz bardzo dobra odporność korozyjna powodują, że spoiwa żużlowo-alkaliczne stały się w ostatnich latach atrakcyjnym obszarem badawczym z wieloma już bardzo ciekawymi zastosowaniami praktycznymi (2, 3, 5). Zainteresowanie spoiwami żużlowo-alkalicznymi wzrasta bardzo wyraźnie w latach dziewięćdziesiątych minionego stulecia. Zakrojone na wielką skalę badania podjęto między innymi w USA, Kanadzie, Holandii, Australii – okazało się bowiem, że materiały te mogą odegrać istotną rolę w procesie utylizacji wielu uciążliwych odpadów przemysłowych.

Pomimo tego, że spoiwa żużlowo-alkaliczne są już przedmiotem licznych publikacji, w dalszym ciągu ustalenie składu fazowego hydratyzujących zaczynów żużlowo-alkalicznych rodzi wiele trudności wynikających z amorficznej postaci produktów. Liczne badania pozwalają stwierdzić, że niezależnie od użytego aktywatora alkalicznego głównym produktem hydratacji są uwodnione krzemiany wapniowe (C-S-H) o małym stosunku C/S, stanowiące nawet 70% objętości wszystkich produktów hydratacji. Faza ta w przypadku spoiw żużlowo-alkalicznych jest amorficzna nawet po długich okresach dojrzewania i zazwyczaj ma postać zbitego żelu (typ IV fazy C-S-H według klasyfikacji Diamonda) (2, 9-11).

#### 1. Introduction

Within the group of binding materials that includes granulated blast-furnace slag, and the predominant metallurgical cements and Portland slag cements, the importance of so-called alkali activated slag (AAS) has been increasing over the past few dozen years (1-5).

Alkali activated slag is mixes of ground slag and the alkali activator which is introduced during the slag grinding - or (a method applied more frequently) during the mixing of paste, mortar or concrete components. Apart from classical solutions, which are based on the alkaline activation of granulated blast-furnace slag, there are also production technologies utilising other slags with a high degree of vitrifications (e.g. post-copper slags, granulated phosphoric slag) (3). The back ground of the alkaline activation of granulated blast-furnace slags as presented by Kühn (6) as early as in 1907, and subsequently developed by Purdon (7) in 1940. This research did not, however, results in the industrial application of the above method; the foundations for the development of slag-alkaline binding material production technologies were developed in Głuchowski's works (1, 8). His works, published in the nineteen fifties and sixties, helped to advance the production technology of clinkerless slag-alkaline binding materials and led to the industrial production stage (8).

In recent years, a relatively small energy consumption required for the production of slag-alkaline binding materials, as well as their considerable strength and excellent corrosion resistance, have made them a very attractive subject of research, resulting in the development of numerous interesting practical applications (2, 3, 5). The large-scale research started among others in the USA, Canada, the Netherlands, and Australia – it turned out that these materials may play a significant role in the process of utilising numerous noxious industrial waste.

Although alkali activated slag binders have already been the subject of many papers, the description of the phase composition of hydrating slag-alkaline pastes gives rise to numerous difficulties resulting from the amorphous form of products. Numerous research projects have shown that irrespective of the alkaline activator used, the main product of hydration is hydrated calcium silicate (C-S-H) with a low C/S ratio, which comprise as much as 70% of the volume of all hydration products. For alkali activated slag binders, this numerous binders phase remains amorphous even after long maturing periods and usually has the form of a compact gel (type IV of the C-S-H phase according to Diamond's classification) (2, 9-11).

W hydratyzujących zaczynach stwierdzono także obecność  $C_4AH_{13}$  (faza typu AFm),  $C_2ASH_8$  oraz hydrotalkitu. W dalszym ciągu występują rozbieżności dotyczące możliwości występowania wśród produktów hydratacji zeolitów. Głuchowski (1, 6), Krivenko (3) i Davidovits (12) wielokrotnie wskazywali na obecność natrolitu, analcymu i innych tego typu minerałów w hydratyzujących zaczynach żużlowo-alkalicznych. Nie znalazło to potwierdzenia w badaniach prowadzonych przez Wanga i Scrivener (9). Ostatnie badania (13) wykazują, że do utworzenia zeolitów niezbędny jest odpowiedni skład chemiczny żużla lub jego modyfikacja dodatkami, co prowadzi do utworzenia układu o relatywnie wysokim stosunku Al/Si i odpowiednio niskim Ca/Si. Procesowi tworzenia się zeolitów sprzyjają warunki podwyższonego ciśnienia i temperatury. Znalazło to potwierdzenie w pracach Brylickiego, Małolepszego i Dei (14).

## 2. Część doświadczalna

W celu możliwie pełnego scharakteryzowania właściwości zaczynów żużlowo-alkalicznych przeprowadzono badania dwóch rodzajów przemysłowych granulowanych żużli wielkopieczowych aktywowanych  $Na_2CO_3$ , szkłem wodnym sodowym lub NaOH. Żużle zastosowane w badaniach znacznie różniły się zawartością  $Al_2O_3$  i MgO, co w istotny sposób wpływa na ich aktywność hydrauliczną. Właściwości żużli przedstawiono w tabelicy 1.

Żużle aktywowano 5% dodatkiem  $Na_2CO_3$ , 15% dodatkiem szkła wodnego o  $M_k = 1,5$  lub 5-molowym roztworem NaOH (27% dodatku). Badano właściwości zaczynów po 2 i po 28 dniach naturalnego dojrzewania ( $20 \pm 2^\circ C$ ,  $RH \geq 95\%$ ). Dodatkowo badano zaczyny poddawane obróbce hydrotermicznej ( $180^\circ C$ , 24 h).

W dalszej części artykułu użyto następujących oznaczeń:

ZA, ZK – rodzaj żużla, NC – aktywacja węglanem sodu, SW – aktywacja szkłem wodnym, 5M – aktywacja 5-molowym roztworem NaOH, 2, 28 – czas naturalnego dojrzewania próbek, H – próbki poddane obróbce hydrotermicznej.

Dla określenia składu mineralnego zaczynów w przeprowadzonych badaniach zastosowano następujące techniki: mikroskop ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), spektroskopię w podczerwieni oraz magnetyczny rezonans jądrowy.

### Skaningowa mikroskopia elektronowa w środowisku naturalnym

Obserwacje zaczynów żużlowych prowadzone z zastosowaniem techniki mikroskopowej ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) mają bardzo ważną zaletę wynikającą z możliwości stosowania bardzo „płytkiej” próżni, co między innymi pozwala na obserwację próbek w początkowych stadiach hydratacji. Metodą tą badano próbki zaczynów żużlowych (żużel ZK) aktywowanych  $Na_2CO_3$  lub szkłem wodnym sodowym. Obserwacje prowadzono po 20 minutach, po 6 i 24 godzinach i po 90 dniach hydratacji. Przeciętne obrazy mikrostruktury uzyskane tą techniką pokazano na rysunkach 1 i 2.

Furthermore, the presence of  $C_4AH_{13}$  (AFm type phase),  $C_2ASH_8$  and hydrotalcite in hydrating pastes has also been confirmed. There are still certain discrepancies concerning the possibility of appearance of zeolites among the products of hydration. Głuchowski (1, 6), Krivenko (3) and Davidovits (12) have pointed out on numerous occasions the presence of natrolite, analcime and other similar minerals in hydrating slag-alkaline pastes. This has not been confirmed by the research conducted by Wang and Scrivener (9). The most recent research (13) indicates that the formation of zeolites requires the appropriate chemical composition of slag or the modification of the bath by additives which leads to a system with a relatively high Al/Si ratio and a correspondingly low Ca/Si ratio. The process of zeolite formation is facilitated by conditions of increased pressure and temperature. This has been confirmed by the works of Brylicki, Małolepszy and Deja (14).

## 2. Experimental

In order to enable a comprehensive presentation of the properties of AAR pastes, we have carried out the research of two types of industrial granulated blast-furnace slag activated by  $Na_2CO_3$ , sodium water glass or NaOH. The slags used in the research differed considerably as regards  $Al_2O_3$  and MgO content, which exerted a significant influence on their hydraulic activity. The properties of slags have been presented in Table 1.

Tablica 1/Table 1

WŁAŚCIWOŚCI GRANULOWANYCH ŻUŻLI WIELKOPIECOWYCH.  
PROPERTIES OF GRANULATED BLAST-FURNACE SLAGS.

Rodzaj żużla Type of slag	Skład chemiczny, % mas. Chemical composition, % by mass						Zawartość fazy szklistej Glass content %	Powierzchnia właściwa Specific surface $m^2/kg$
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>		
ZA	35,28	40,02	12,89	8,23	0,23	1,14	95	475
ZK	38,73	45,90	8,18	4,33	0,90	1,22	90	410

Slags were activated by a 5% addition of  $Na_2CO_3$ , a 15% addition of water glass with  $M_k = 1.5$ , or a 5 M NaOH solution (27% addition). The properties of pastes were examined after 2 and 28 days of curing in natural conditions ( $20 \pm 2^\circ C$ ,  $RH \geq 95\%$ ). Additionally, pastes after heat treatment were also examined ( $180^\circ C$ , 24 h).

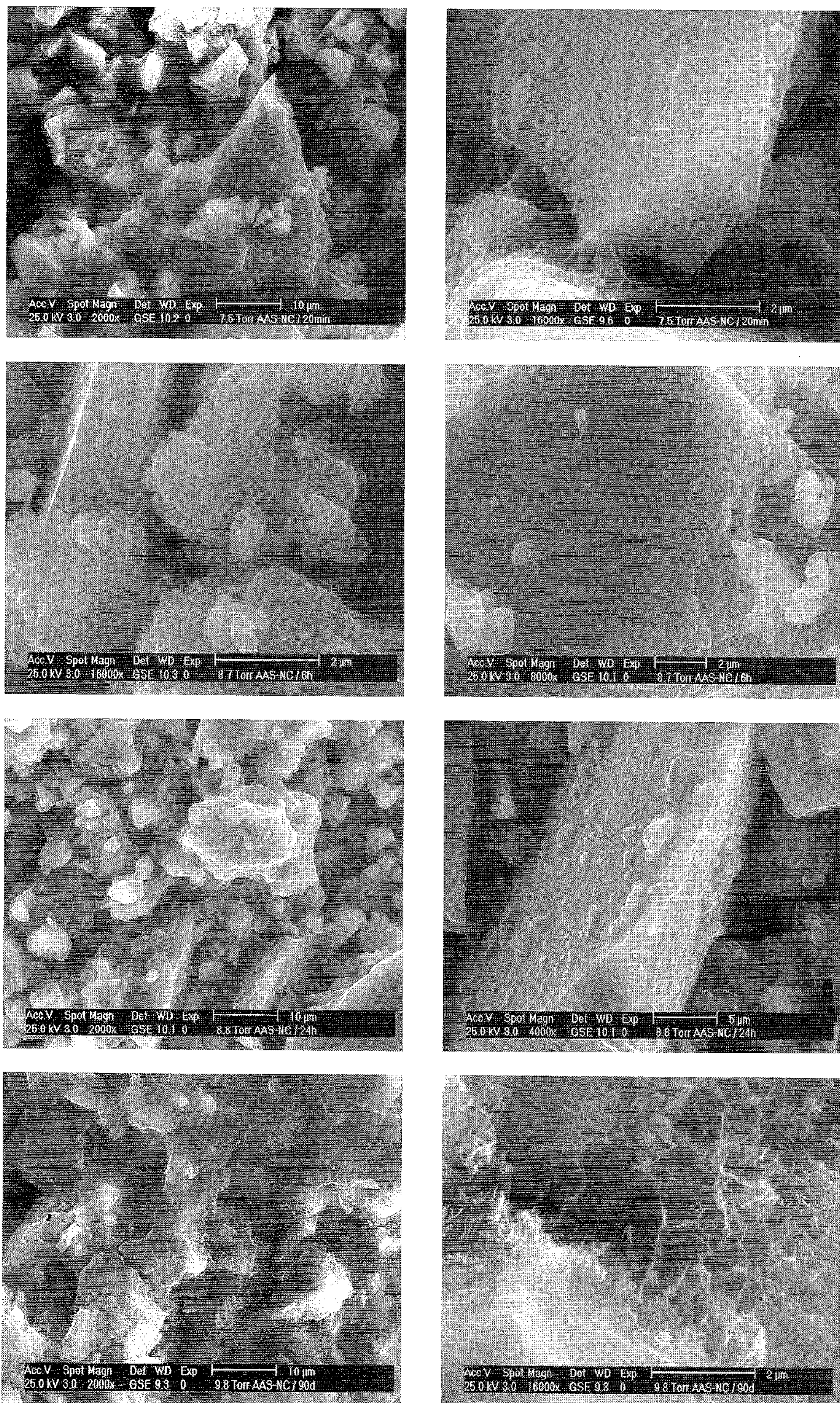
Therefore in the present paper, we have used the following designations:

ZA, ZK – type of slag; NC – activation by sodium carbonate, SW – activation by water glass, 5M – activation by a 5-mole NaOH solution; 2, 28 – time of curing samples in natural conditions, H – samples subjected to heat treatment.

In our research, the mineral composition of hydrating pastes was determined by means of the following techniques: microscope ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), infrared spectroscopy and magnetic nuclear resonance.

### Environmental Scanning Electron Microscopy

Examinations of slag pastes by ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) technique ensure the most significant ad-



Rys. 1. Przekiętna mikrostruktura zaczynów ZKNC obserwowana za pomocę ESEM.

Fig. 1. Typical microstructure of ZKNC pastes observed using the ESEM.

Obserwacje ESEM potwierdziły, że juź w początkowym okresie hydratacji, pod wpływem roztworu aktywatora, na powierzchni ziarn żuźla zaczyna tworzyć się bogata w sód, glin i magnez faza C-S-H o bardzo małym stosunku C/S. Ilość powstającej fazy C-S-H ulega znacznemu zwiększeniu przy stosowaniu szkła wodnego. Stosunek C/S w fazie C-S-H oraz zawartość Na, Al i Mg zmienia się tylko nieznacznie z czasem hydratacji. Widać to wyraźnie z porównania wyników analizy w mikroobszarach próbek w okresie od 24 godzin do 90 dni hydratacji (rysunek 3).

The spectra of initial slags (ZA and ZK) contain two intense bands at 963 and 513  $\text{cm}^{-1}$ . These bands are connected with intramolecular vibrations in tetrahedrons  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . The first originates from triple-degenerated terminal tensile vibrations Si-O, while the second - from deforming vibrations O-Si-O (15, 16). The location of the most intense band at relatively low wave numbers clearly shows that silicate phases occurring in slag contain pyrosilicate groups  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (characteristic for melilites). The presence of these groups is additionally confirmed by the appearance of a weak band at 701  $\text{cm}^{-1}$  - connected with tensile vibrations of Si-O-Si(Al) bridges. One may assume that this is also related to the vibration of Si-O-Al bridges, caused by the joining of tetrahedrons  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  and

vantage, namely the possibility of applying a very "shallow" vacuum which makes it possible - among others - to observe samples at early hydration phases. This method was used to examine the samples of slag pastes (ZK slag) activated by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or sodium water glass. The examinations were made after 20 minutes, 6 and 24 hours, and 90 days of hydration. Average microstructure images obtained by means of this technique have been presented in Figures 1 and 2.

The ESEM observations confirmed that in the initial period of hydration, under the influence of the activator solution, a C-S-H phase with a very low C/S ratio, rich in sodium, aluminium and magnesium, starts to form on the surface of slag grains. The quantity of this C-S-H phase increases considerably when water glass is used. The time of hydration impacts the C/S ratio in the C-S-H phase and the Na, Al and Mg content only slightly. This becomes evident when EDAX analyses in microareas of samples over a period ranging from 24 hours to 90 days of hydration are compared (Fig. 3).

#### *Infrared spectroscopic examinations*

ZA and ZK slags, and corresponding pastes were also examined by infrared spectroscopy. A Bio-Rod FTS 60VM spectrophotometer was used. The operating conditions of the equipment were as follows:

- (90d) • measuring range: 400–4,000  $\text{cm}^{-1}$  (MIR),
- resolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ,
- number of scans 256,
- transmission technique - KBr pellets.

The spectra for samples activated by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or NaOH have been presented in Figures 4 and 5.

## Badania spektroskopowe w podczerwieni

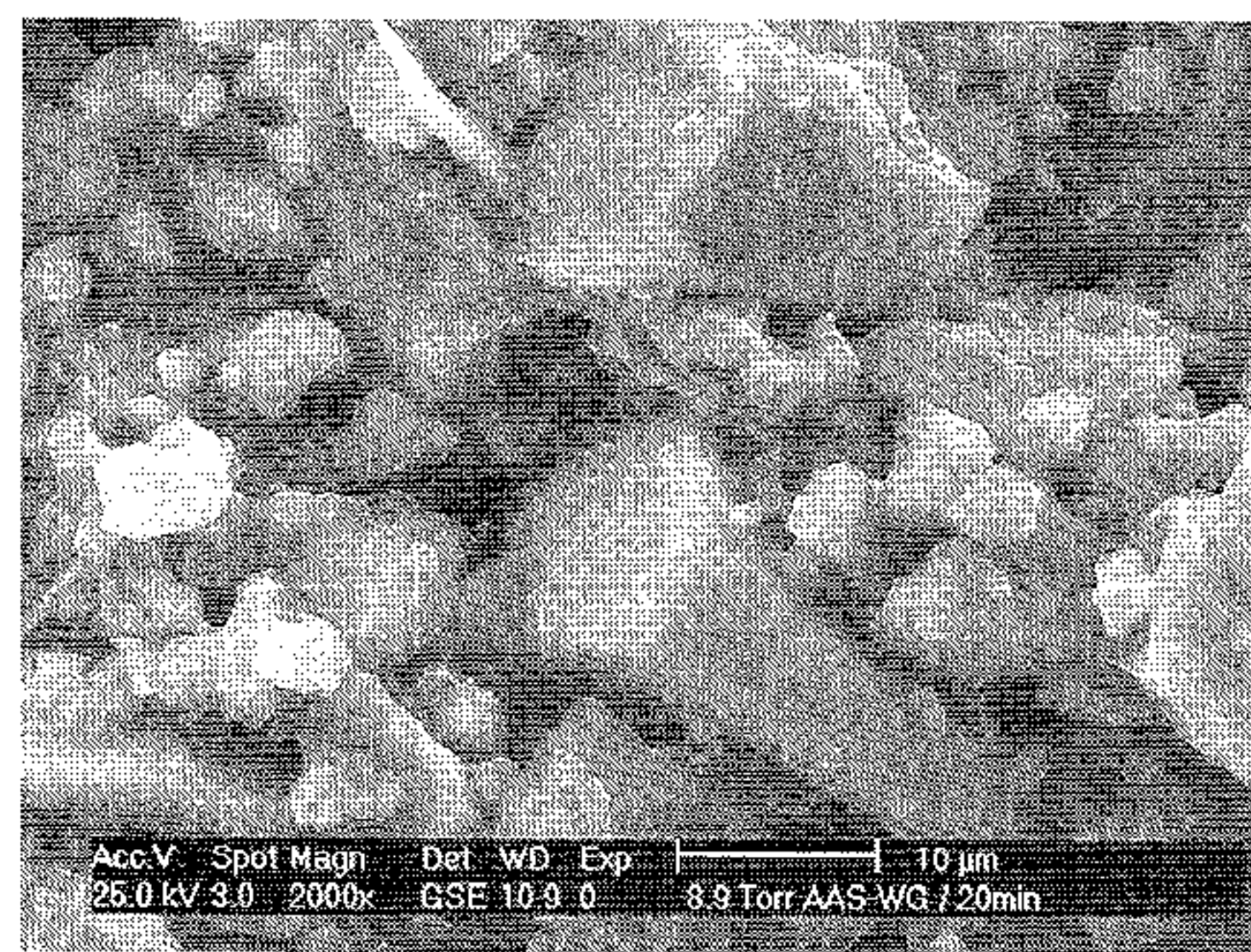
Żużle ZA i ZK oraz sporządzone z nich zaczyny badano także metodą spektroskopii w podczerwieni. W badaniach stosowano spektrofotometr Bio-Rod FTS 60VM. Warunki pracy urządzenia były następujące:

- zakres pomiarowy: 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  (MIR),
- rozdzielczość 4  $\text{cm}^{-1}$ ,
- liczba skanów 256,
- technika transmisyjna – pastylki z KBr.

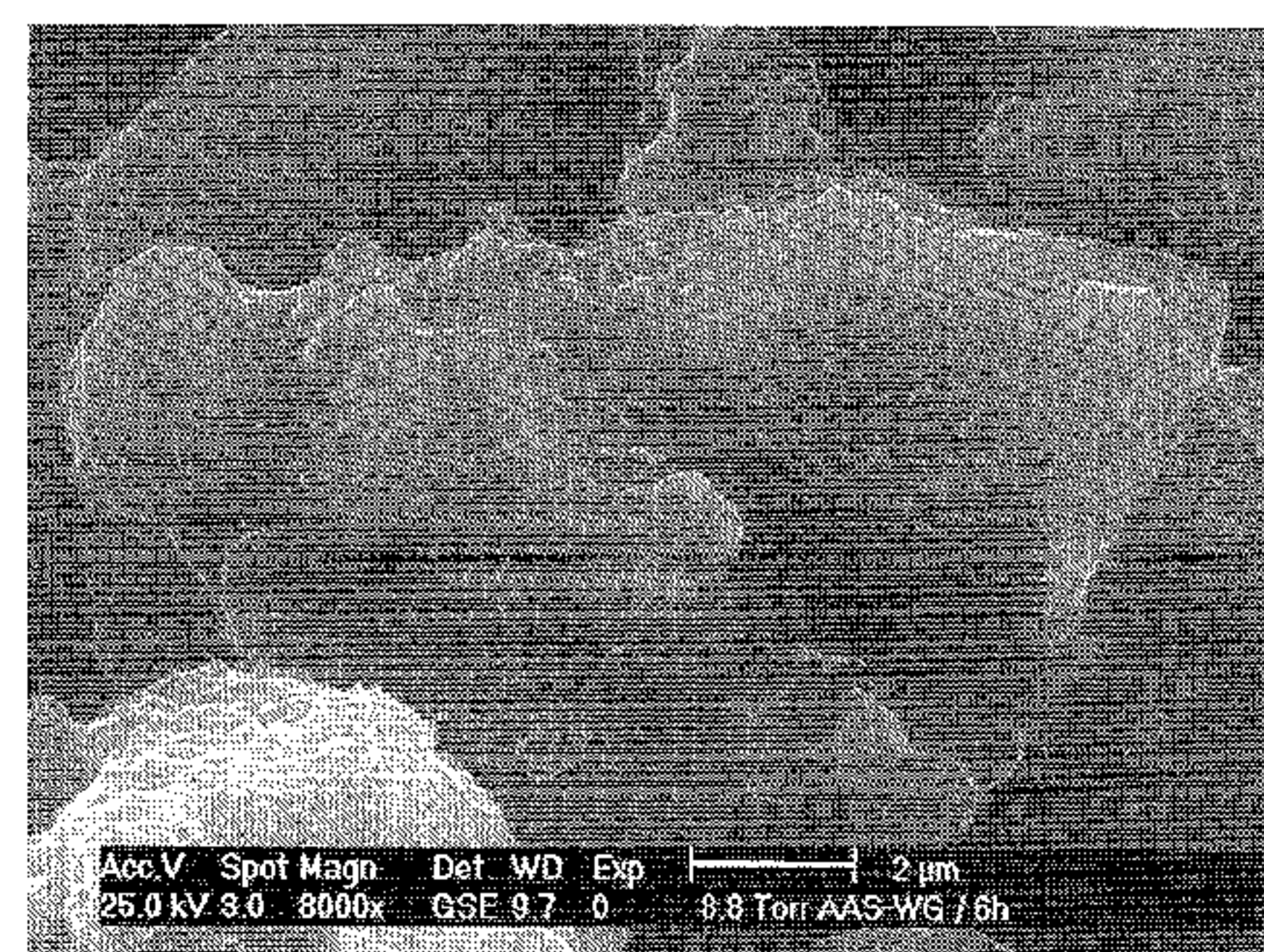
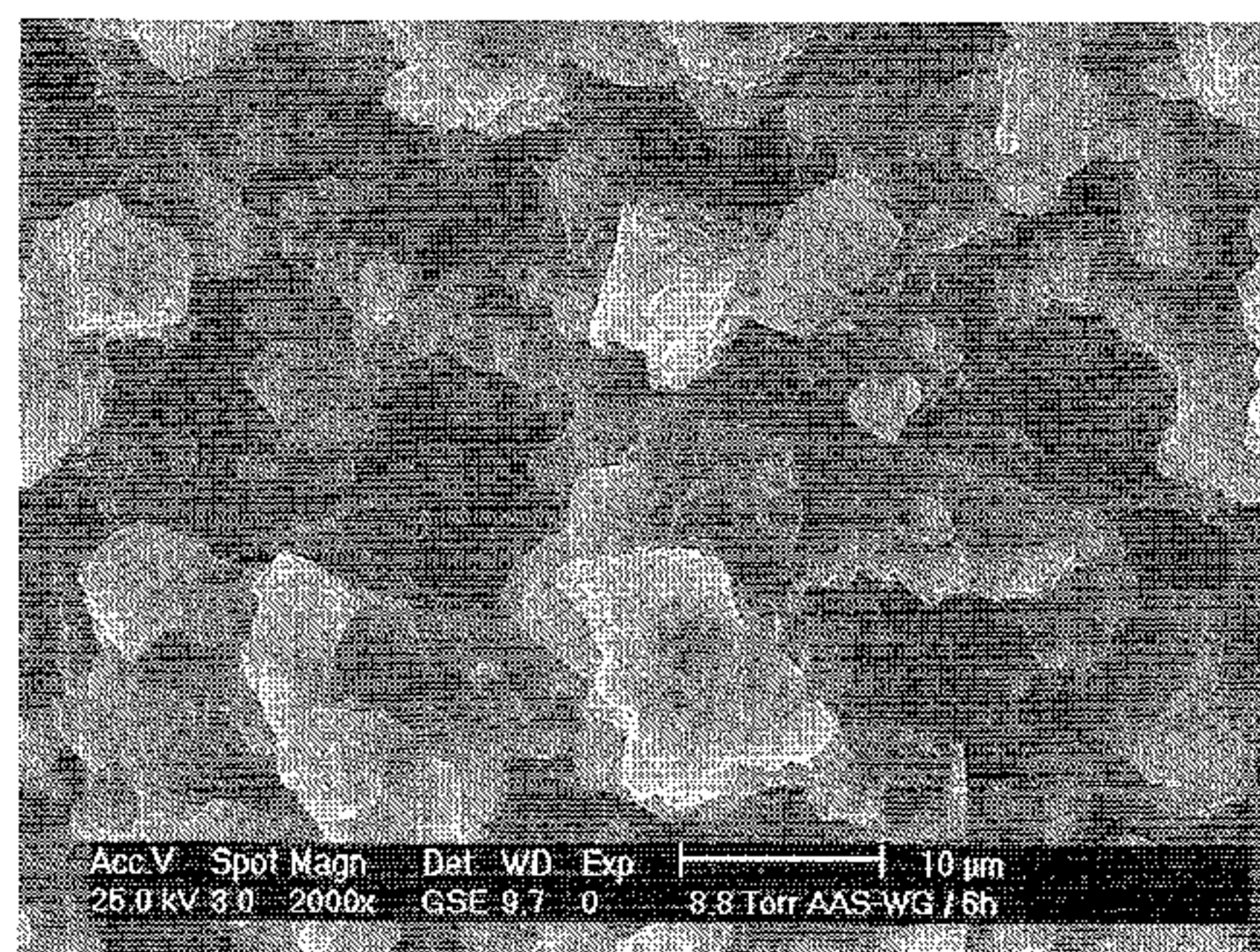
Zestawione widma dla próbek aktywowanych  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub  $\text{NaOH}$  pokazano na rysunkach 4 i 5.

Widma wyjściowych żużli (ZA i ZK) zawierają dwa intensywne pasma przy 963 i 513  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te związane są z drganiami wewnątrzcząsteczkowymi w tetraedrach  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Pierwsze pochodzi od potrójnie zdegenerowanych terminalnych drgań rozciągających Si-O, drugie – od drgań deformacyjnych O-Si-O (15, 16). Położenie najintensywniejszego pasma przy stosunkowo niskich liczbach falowych dowodzi, że fazy krzemianowe występujące w żużlu zawierają grupy pirokrzemianowe  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (charakterystyczne dla melilitów). O obecności tych grup świadczy dodatkowo pojawienie się słabego pasma przy 701  $\text{cm}^{-1}$  – związanego z drganiami rozciągającymi mostków Si-O-Si(Al). Można przypuszczać, że związane jest ono również z drganiami mostków Si-O-Al, powstałych w wyniku połączenia się tetraedrów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  (17). Nie można wykluczyć również związku tego pasma z drganiami Al-O występującymi w oktaedrach glinotlenowych. Inną przyczyną położenia pasma 963  $\text{cm}^{-1}$ , przy tak niskiej wartości liczb falowych, jest duża zawartość glinu. Obecność atomów glinu w koordynacji tetraedrycznej wpływa również na przesunięcie się najintensywniejszego pasma do niższych liczb falowych w stosunku do pozycji 1100  $\text{cm}^{-1}$ , jaka występuje na widmach czystej krzemionki. Krzemiany występują w formie nieuwodnionej, świadczącej o bardzo małej intensywności pasm związanych z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych przy około 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Zwraca uwagę dość duża szerokość połowkowa omawianych pasm; szczególnie widoczne jest to w przypadku najintensywniejszego pasma przy 963  $\text{cm}^{-1}$ . Potwierdza to wysoki stopień zeszklenia żużli. Jak wiadomo, fazy o strukturze nieuporządkowanej wywołują na widmach wzrost szerokości pasm, związany z rozrzutem parametrów geometrycznych sieci (17).

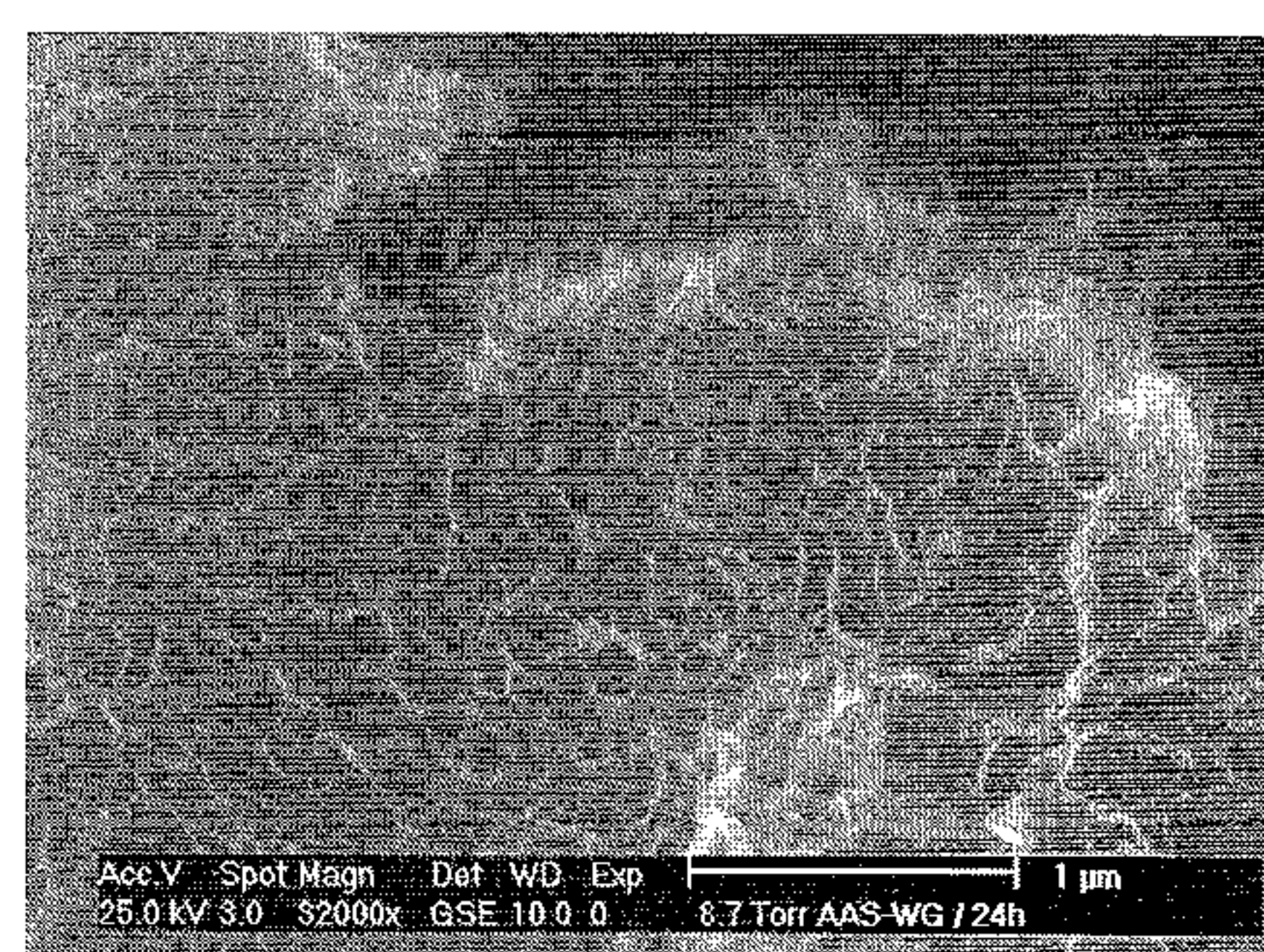
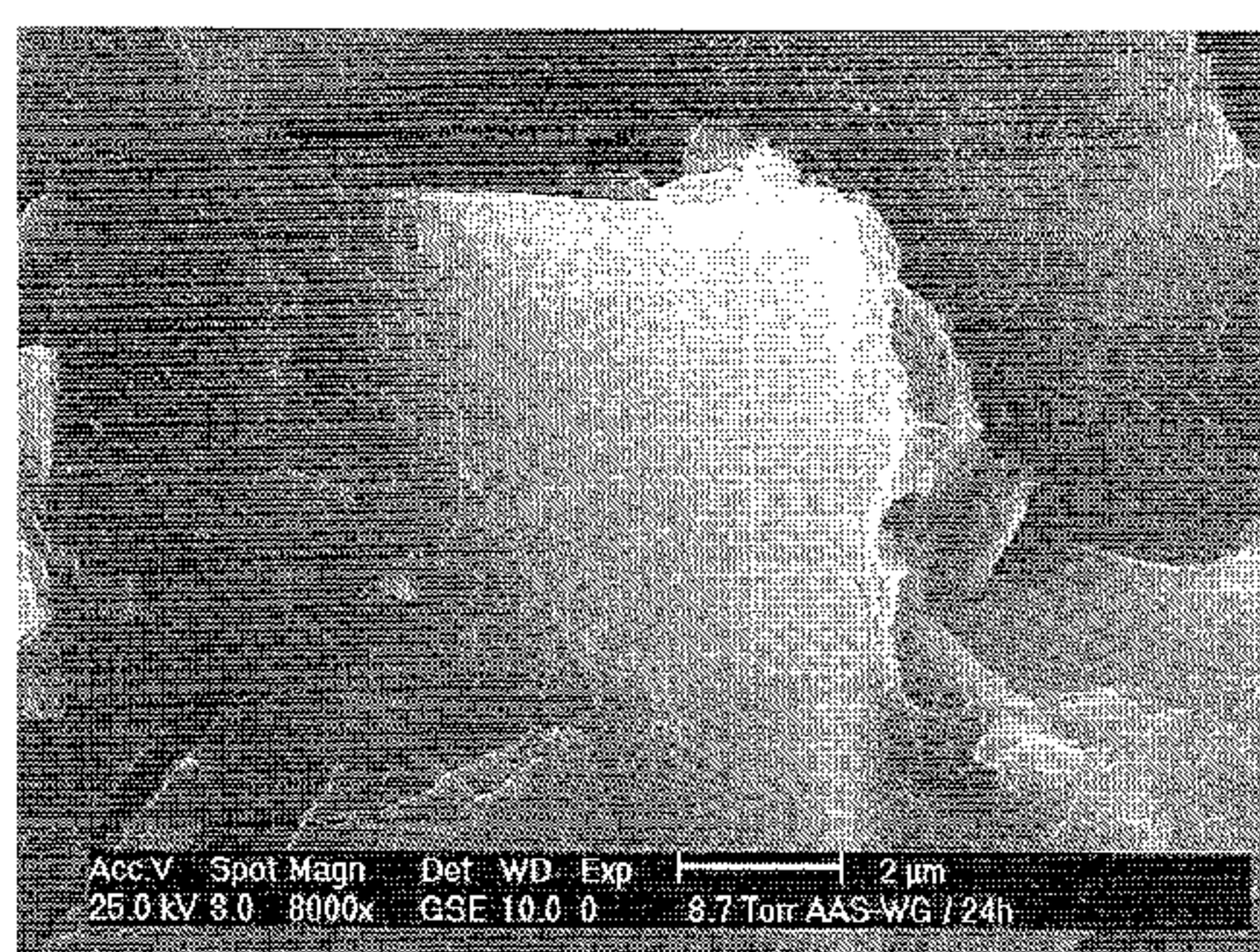
Na widmach zaczynów żużlowych aktywowanych  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pojawiły się pasma charakterystyczne dla faz węglanowych, to jest



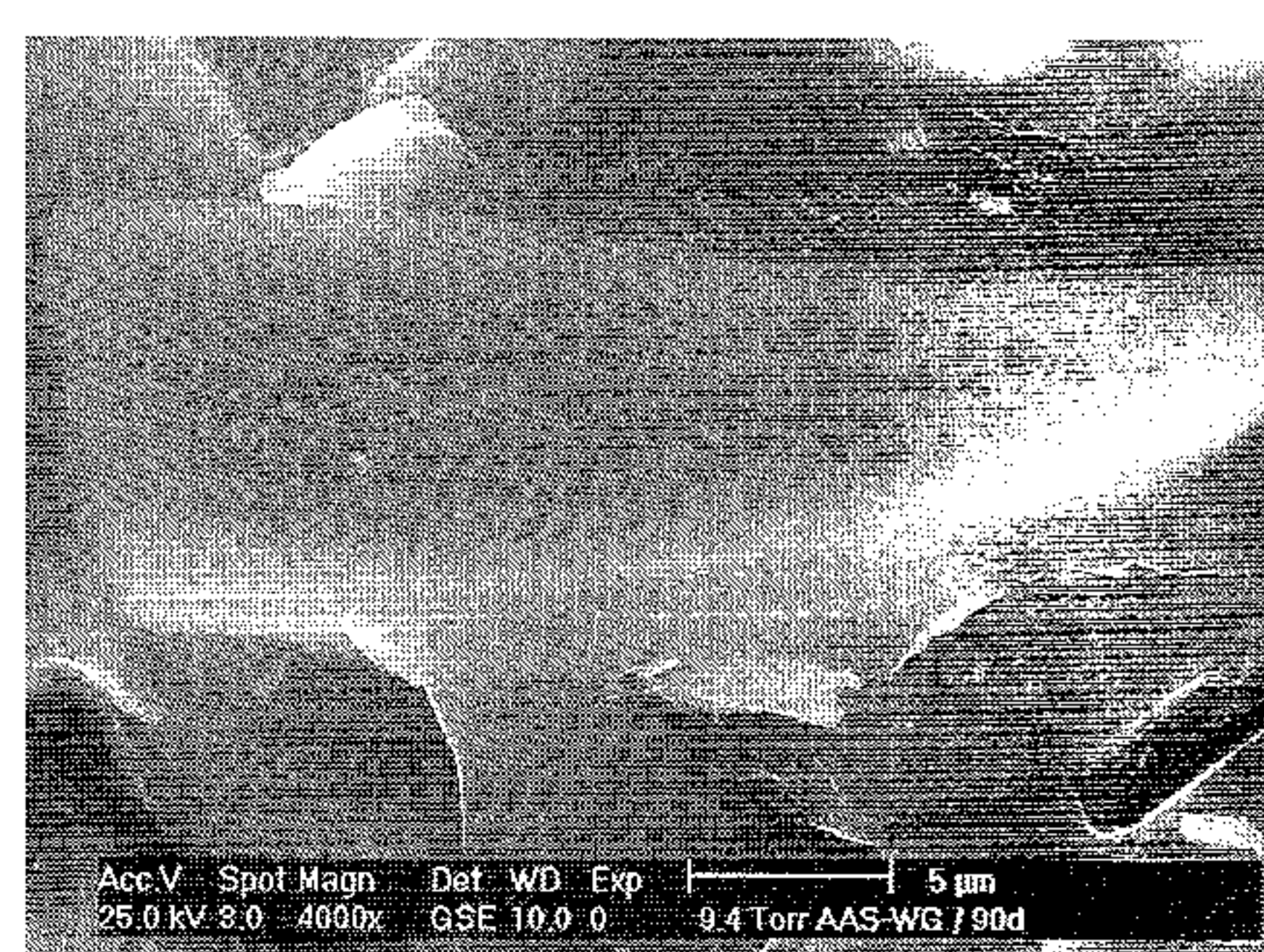
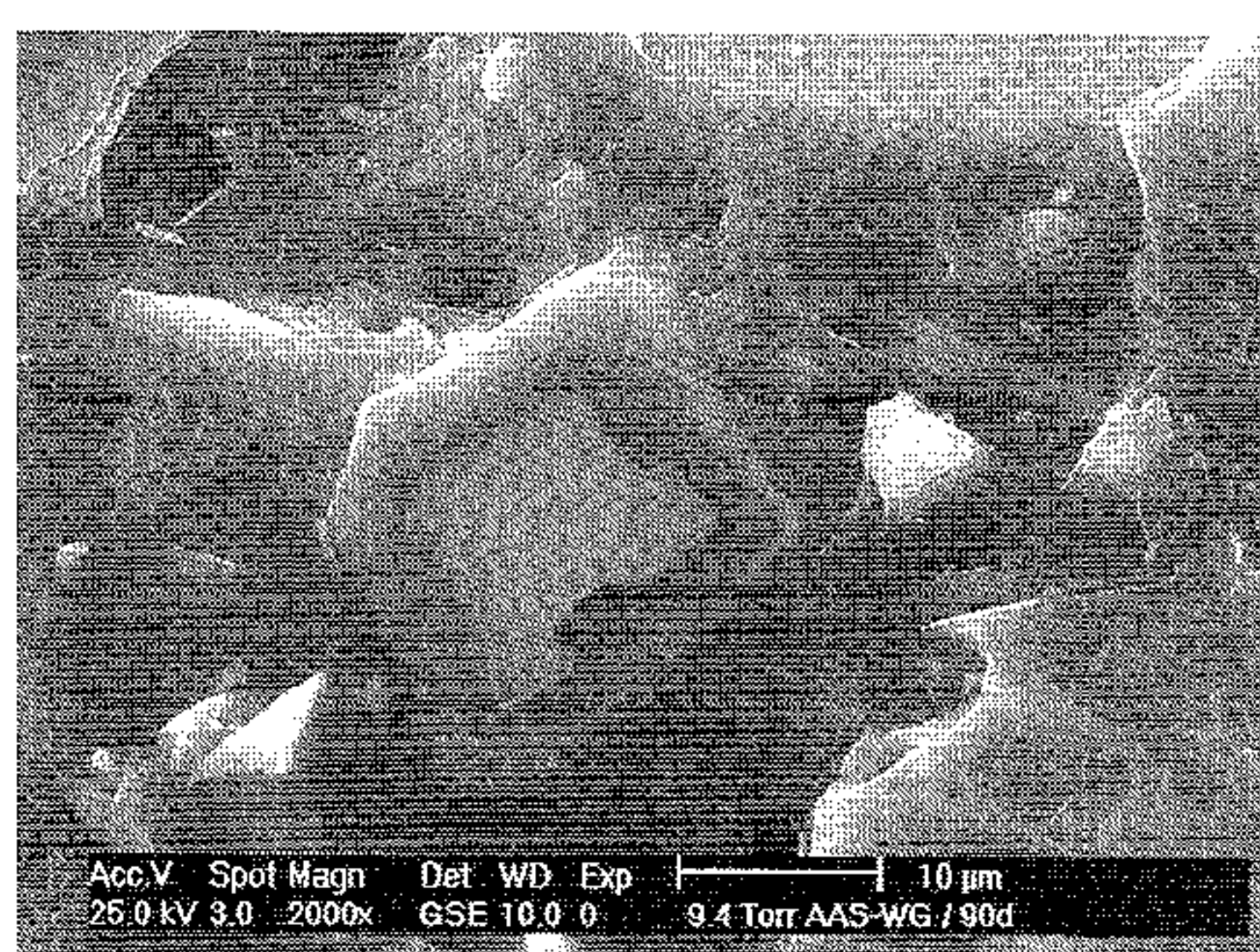
(20')



(6h)



(24h)



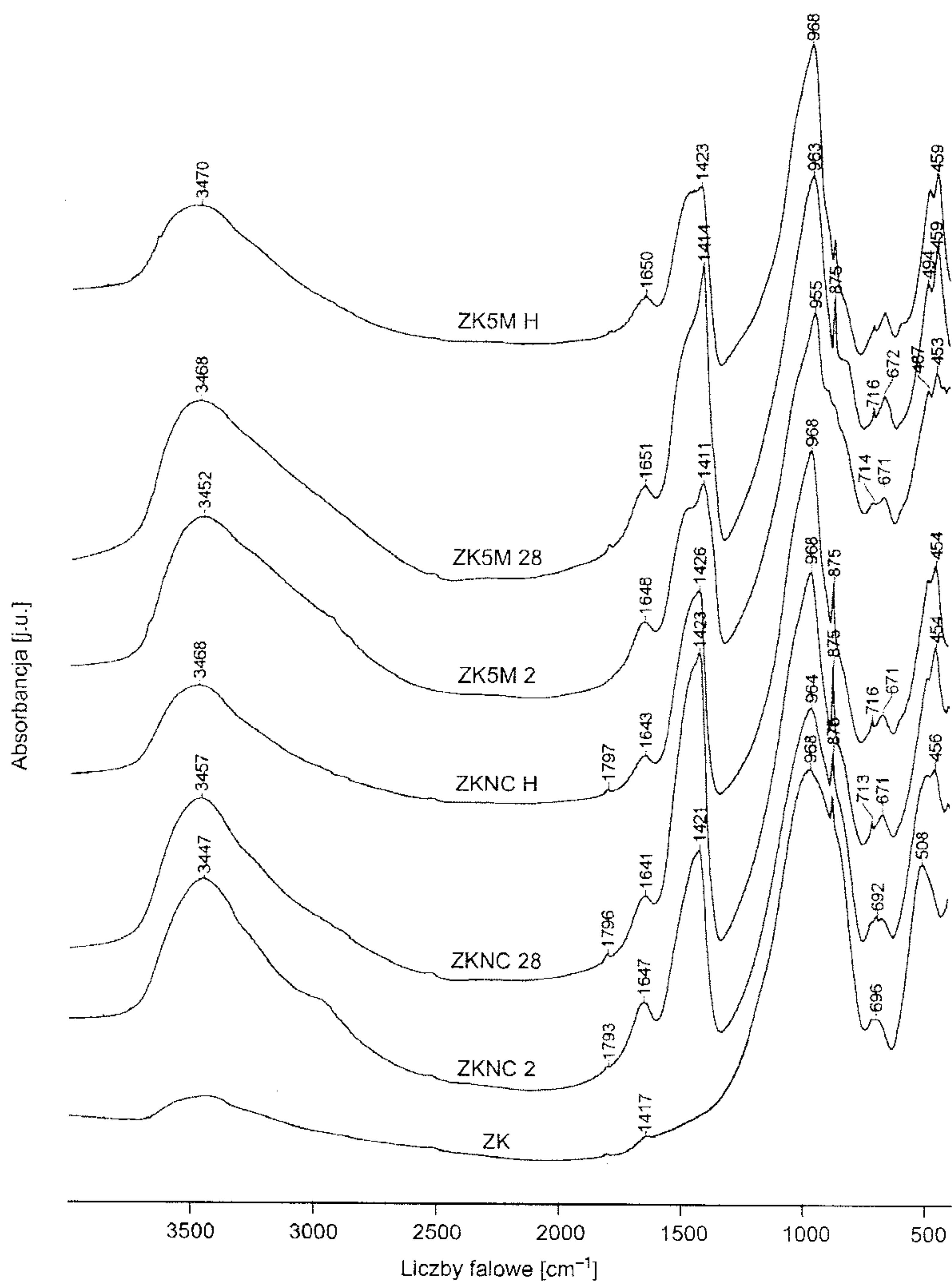
(90d)

Rys. 2. Przekiętna mikrostruktura zaczynów ZKSW obserwowana za pomocą ESEM.

Fig. 2. Typical microstructure of ZKSW pastes observed using the ESEM.

$[\text{AlO}_4]^{5-}$  (17). Furthermore, it is impossible to exclude the connection of this band with Al-O vibrations occurring in aluminium-oxygen octahedrons. Another cause of the location of the 963  $\text{cm}^{-1}$  band at such a low value of wave numbers is the considerable content of aluminium. The presence of aluminium atoms in the tetrahedral coordination also causes the shift of the most intense band to lower wave numbers with respect to the position 1,100  $\text{cm}^{-1}$ , which occurs in pure silicate spectra. Silicates occur in a non-hydrated form, which is confirmed the very low intensity of bands connected with the tensile vibrations of hydroxyl groups at approx. 3,450  $\text{cm}^{-1}$ . The relatively large half width of these bands is worth noting; this is particularly noticeable for the most intense band at 963  $\text{cm}^{-1}$ . This confirms the high degree of vitrification of





Rys. 5. Widmo IR żużla ZK i sporządzonych z niego zaczynów.

Fig. 5. IR spectra of alkali-activated ZK pastes.

spadek intensywności pasma  $1420\text{ cm}^{-1}$  w próbkach aktywowanych  $5\text{ M NaOH}$  i poddanych autoklawizacji w stosunku do tych samych próbek, ale dojrzewających przez 28 dni w warunkach naturalnych.

Na podstawie porównania widm zaczynów żużlowych ZA i ZK nie można stwierdzić pomiędzy nimi istotnych różnic, związanych z dość dużą różnicą zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wyznaczoną w analizie chemicznej). Obecność glinu nie wpływa wyraźnie na postać widm, chociaż nie można wykluczyć, że jest to efekt omawianej dużej szerokości połówkowej pasm i związanej z tym ich koincydencji.

### Badania techniką magnetycznego rezonansu jądrowego

Posługując się techniką NMR (Nuclear Magnetic Resonance), analizując widma  $^{29}\text{Si}$ , Schneider i inni (19) potwierdzili występowanie w zaczynach żużlowo-alkalicznych C-S-H zgodnej z modelem tej fazy, zaproponowanej przez Richardsona i Grovesa (20-22) oraz Kerstena (23), charakteryzującej się występowaniem struktury łańcuchowej, w której układ elementów łańcucha powtarza się co czwarty tetraedr. Jest to charakterystyczny element struktury wielu krzemianów wapniowych, zwany dreierketten, dopasowany do podstruktury kationowej, a więc oktaedrycznej warstwy tlenowapniowej. Dwa skrajne czony skoordynowane są bezpośrednio z warstwą oktaedryczną, zaś środkowy tetraedr pozostaje

and splitting of the band at  $452\text{ cm}^{-1}$  (bending O-Si-O) during hardening of the pastes is worth noting. Both these facts should be attributed to the increased crystallinity of samples, thus being connected to the ordering of the structure (higher level of crystallisation of the C-S-H phase).

The spectra of heat treated samples appear certain differences connected with the participation of  $\text{OH}^-$  groups and water. The intensity of these bands decreases while the band at  $3,484\text{ cm}^{-1}$  extends.

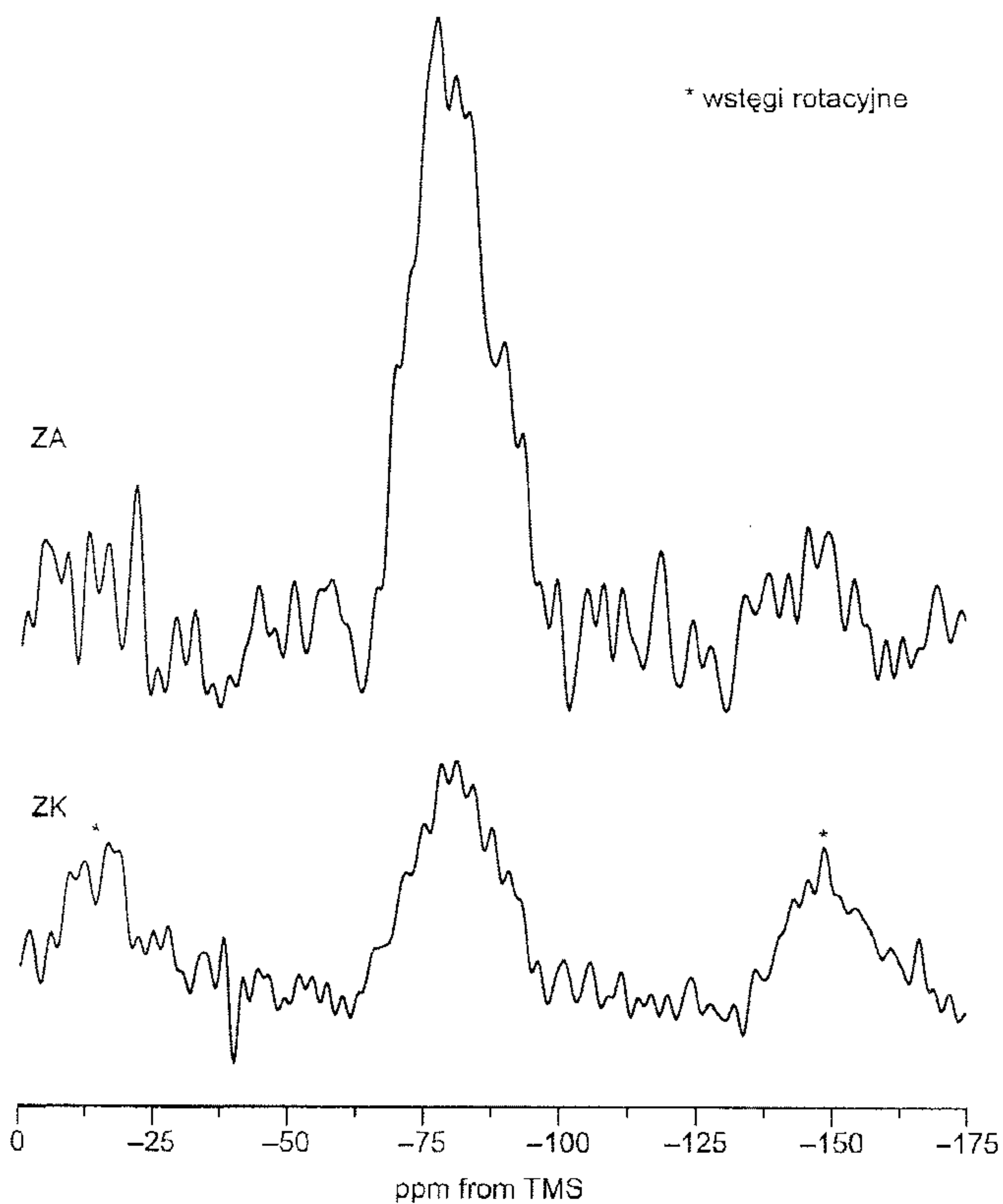
The activation by  $\text{NaOH}$  solution caused certain changes in spectra. Individual bands are the same as in the case of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  activation, but their intensities change in a slightly different way. The extension of activation time from 2 to 28 days leads to a considerable increase in the intensity of carbonate bands, with the simultaneous decrease in the intensity of bands connected with the presence of water. The half width of bands decreases, too. The existence of the  $1,420\text{--}1,475\text{ cm}^{-1}$  doublet (practically non-existent in samples activated by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) shows that, apart from calcite, other products containing  $\text{CO}_3^{2-}$  groups (hydrotalcite) are present. In autoclaved samples we observed an inversion of the intensity of carbonate bands which is connected with an increase in the calcite content (18). The results obtained show clearly decrease in the hydrotalcite content of samples subjected to hydrothermal treatment. The presented results of infrared examinations show a drastic decrease in the intensity of the  $1,420\text{ cm}^{-1}$  band in the samples activated with  $5\text{ M NaOH}$  and subjected to autoclaving in comparison with the same samples cured over 28 days under natural conditions.

Basing on a comparison of the spectra of ZA and ZK slag pastes, we cannot point out any significant differences between them that would be connected with a considerable difference in the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (content determined by chemical analysis). The presence of aluminium does not exert a clear influence on the form of spectra, although it cannot be excluded that this is the effect of the considerable half width of bands and their concomitant coincidence.

### Examinations utilising the method of nuclear magnetic resonance

Using the NMR (Nuclear Magnetic Resonance) technique to analyse the  $^{29}\text{Si}$  spectrum, Schneider et al. (19) confirmed the occurrence in slag-alkaline pastes of the C-S-H phase of the structure close to the model proposed by Richardson and Groves (20-22) and Kersten (23), characterised by the occurrence of a chain structure in which the arrangement of chain elements is repeated at every fourth tetrahedron. This is a characteristic element of the structure of numerous calcium silicates and is known as dreierketten; it is linked to the cationic substructure, and thus to the octahedral oxygen-calcium layer. The two side elements are coordinated directly with the octahedral layer while the middle tetrahedron remains outside. It is precisely this tetrahedron that participates in establishing a bridge between neighbouring octahedral layers (24).

On the basis of measurements of chain average length Schneider (19) concludes that the C-S-H phase in AAR pastes there is a considerable polymerisation of silicon-oxygen tetrahedrons. In the presence of a large quantity of the activator, the degree of polymerisation is so considerable that a great number of chain units



Rys. 6. Widma  $^{29}\text{Si}$  NMR wyjściowych żużli ZA i ZK.

Fig. 6.  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of ZA and ZK slags.

staje na zewnątrz. Ten właśnie tetraedr bierze udział w tworzeniu pomostu pomiędzy sąsiednimi warstwami oktaedrycznymi.

Na podstawie pomiarów średniej długości łańcucha Schneider (19) twierdzi, że w spoiwach żużlowo-alkalicznych w fazie C-S-H zachodzi znaczna polimeryzacja tetraedrów krzemotlenowych. W przypadku dużej ilości aktywatora stopień polimeryzacji jest na tyle wysoki, że w fazie C-S-H występuje duża ilość elementów łańcucha dłuższych niż oktamer (w typowych zaczynach z cementu portlandzkiego lub hutniczego dominują pentamer z pewną ilością oktametrów) (24).

Badania NMR dostarczają również ważnych informacji na temat występowania jonów  $\text{Al}^{3+}$  w strukturze hydratów (19).

Przyjmując, że znaczna część jonów  $\text{Si}^{4+}$  w mostkowych tetraedrach jest podstawiana przez glin, zrozumiała staje się obecność dużej ilości jonów  $\text{Na}^+$  w fazie C-S-H w celu zrównoważenia ładunku. Potwierdziła to w swoich badaniach Nocuń-Wczelik (25).

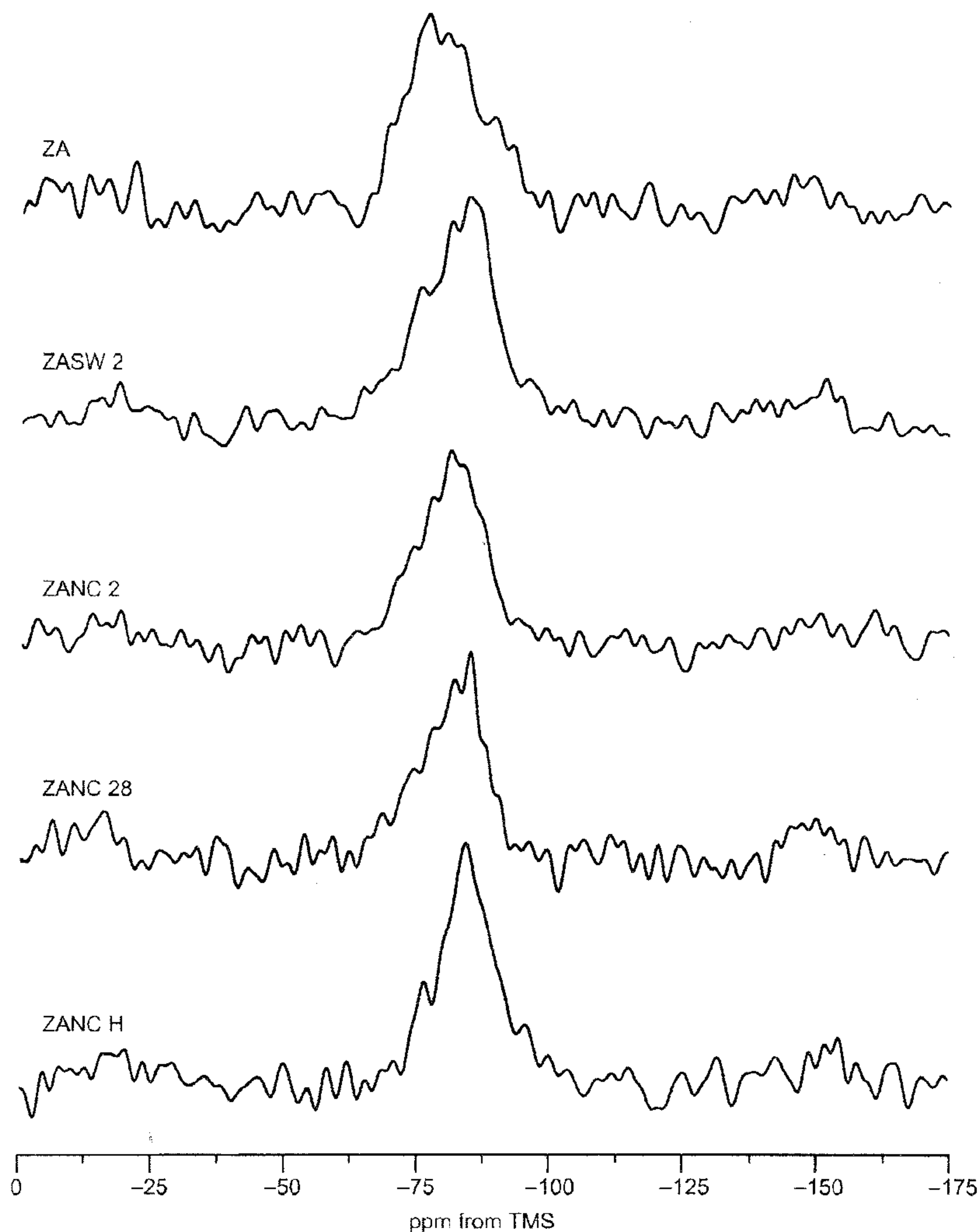
Biorąc pod uwagę duże możliwości poznawcze związane z techniką NMR oraz, w dalszym ciągu, wiele wątpliwości w charakteryzowaniu produktów hydratacji spoiw żużlowo-alkalicznych, podjęto próbę zastosowania magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach żużli ZA i ZK oraz wykonanych z nich zaczynów. W badaniach stosowano spektrometr impulsowy MRJ firmy Bruker pracujący z magnelem nadprzewodzącym 7T, wyposażony w sondę z próbką wirującą pod kątem magicznym (MAS). Przeprowadzono pomiary widm MAS-MRJ  $^{29}\text{Si}$  (częstotliwość 59,517 MHz, częstotliwość wirowania próbki 4 kHz) oraz MAS-MRJ  $^{27}\text{Al}$  (częstotliwość 78,066 MHz, częstotliwość wirowania próbki 8 kHz). Widma  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR wyjściowych próbek żużla wyka-

longer than octamers occurs in the C-S-H phase (pentamers with a certain quantity of octamers dominate in typical Portland cement and slag cement pastes).

NMR examinations also provide important information on the occurrence of  $\text{Al}^{3+}$  ions in the structure of hydrates (19).

If we assume that a considerable part of  $\text{Si}^{4+}$  ions in bridging tetrahedrons is replaced by aluminium, the presence of a large quantity of  $\text{Na}^+$  ions incorporated in the C-S-H phase is balancing the charge. This has been confirmed by the research carried out by Nocuń-Wczelik (25).

Taking into consideration the considerable possibilities of NMR in structural researches and the numerous questions concerning the characteristic of products of the hydration of AAR, an attempt has been made to apply this method to the study of ZA and ZK slags and their pastes. MRJ impulse spectrometer of Bruker equipped with a 7T superconductive magnet and a probe, with the sample spinning at a magical angle (MAS) was used. MAS-MRJ spectra were measured of  $^{29}\text{Si}$  (frequency of 59.517 MHz, sample spinning frequency of 4 kHz) and for  $^{27}\text{Al}$  (frequency of 78.066 MHz, sample spinning frequency of 8 kHz). The  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of initial slag samples contain a broad line at (-80) ppm, which is characteristic for amorphous silicate, covering a range typical for silicon-oxygen anions type  $\text{Q}^1$  and  $\text{Q}^2$  (end and middle tetrahedrons in the chain structure) (Fig. 6).



Rys. 7. Widma  $^{29}\text{Si}$  NMR zaczynów żużlowo-alkalicznych z żużla ZA.

Fig. 7.  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of alkali-activated ZA slag.

zują obecność szerokiej linii o położeniu (-80) ppm, charakterystycznej dla amorficznej krzemionki, obejmującej zakres typowy dla anionów krzemotlenowych typu  $Q^1$  i  $Q^2$  (skrajne i środkowe tetraedry w strukturze łańcuchowej) (rysunek 6).

Ze względu na amorficzny (szklisty) charakter żużli nie występuje rozszczepienie tych pasm. Widma nie wykazują też obecności struktury trójwymiarowej ( $Q^4$ ), usieciowania ( $Q^3$ ) ani izolowanych tetraedrów ( $Q^0$ ). Dla wybranych zaczynów z żużla ZA przeprowadzono pomiary widm  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR (rysunek 7).

Widma zaczynów bardzo ściśle korelują z widmami wyjściowego żużla. Nie ma wyraźnego rozszczepienia na poszczególne pasma, niemniej jednak następuje wyostrenie pików i ich przesunięcie w kierunku zwiększonego udziału anionów typu  $Q^2$ , co odpowiada dezintegracji szkliska typu krzemionkowego i świadczy o pojawieniu się większej liczby łańcuchów, najprawdopodobniej będących częścią struktury C-S-H. Dla materiałów poddanych autoklawizacji, lub hydratyzujących 28 dni obserwuje się znaczne wyostrenie i przesunięcie szczytu pasma w zakres odpowiadający  $Q^2$ , co można wytłumaczyć zwiększeniem ilości produktu o charakterze łańcuchowym, jak również zwiększeniem długości łańcuchów. Podobnie jak w materiale wyjściowym, nie stwierdza się obecności struktury trójwymiarowej ( $Q^4$ ), usieciowania ( $Q^3$ ) ani izolowanych tetraedrów ( $Q^0$ ).

Obraz spektroskopowy podsięci krzemianowej w przypadku zhydratyzowanego żużla wydaje się bardziej jednolity niż w przypadku syntezy hydratów typu C-S-H z żelu krzemionkowego i wodorotlenku wapniowego (25) – produkt powstający z żużla jest bardziej monostrukturalny, łańcuchowy. Można przyjąć, że dalszy rozwój struktury – powstawanie wstęg poprzez usieciowanie, odbywa się za pomocą tetraedrów glinotlenowych.

Widma  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR próbek wyjściowych żużli odpowiadają fazie całkowicie amorficznej z przeważającą tetraedryczną koordynacją glinu. Proces hydratacji z zastosowaniem aktywatorów prowadzi do pojawienia się glinu w konfiguracji oktaedrycznej. Wszystkie próbki zhydratyzowane wykazują więc obecność glinu zarówno w koordynacji tetraedrycznej (pik w położeniu około 60 ppm), jak i oktaedrycznej (pik w położeniu około 5 ppm). Procentowy udział glinu oktaedrycznego zmienia się i można go oszacować, co podano na zestawieniu widm. Widma te przedstawiono na rysunkach 8 i 9.

Zwiększony udział oktaedrycznej konfiguracji glinu świadczy z pewnością o tworzeniu się produktu o składzie i strukturze zbliżonej do hydrotalkitu ( $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}(\text{OH})_{0,5}$ ). Wydłużenie czasu hydratacji, jak również autoklawizacji prowadzi do wyraźnego zmniejszenia udziału glinu w konfiguracji oktaedrycznej (5).

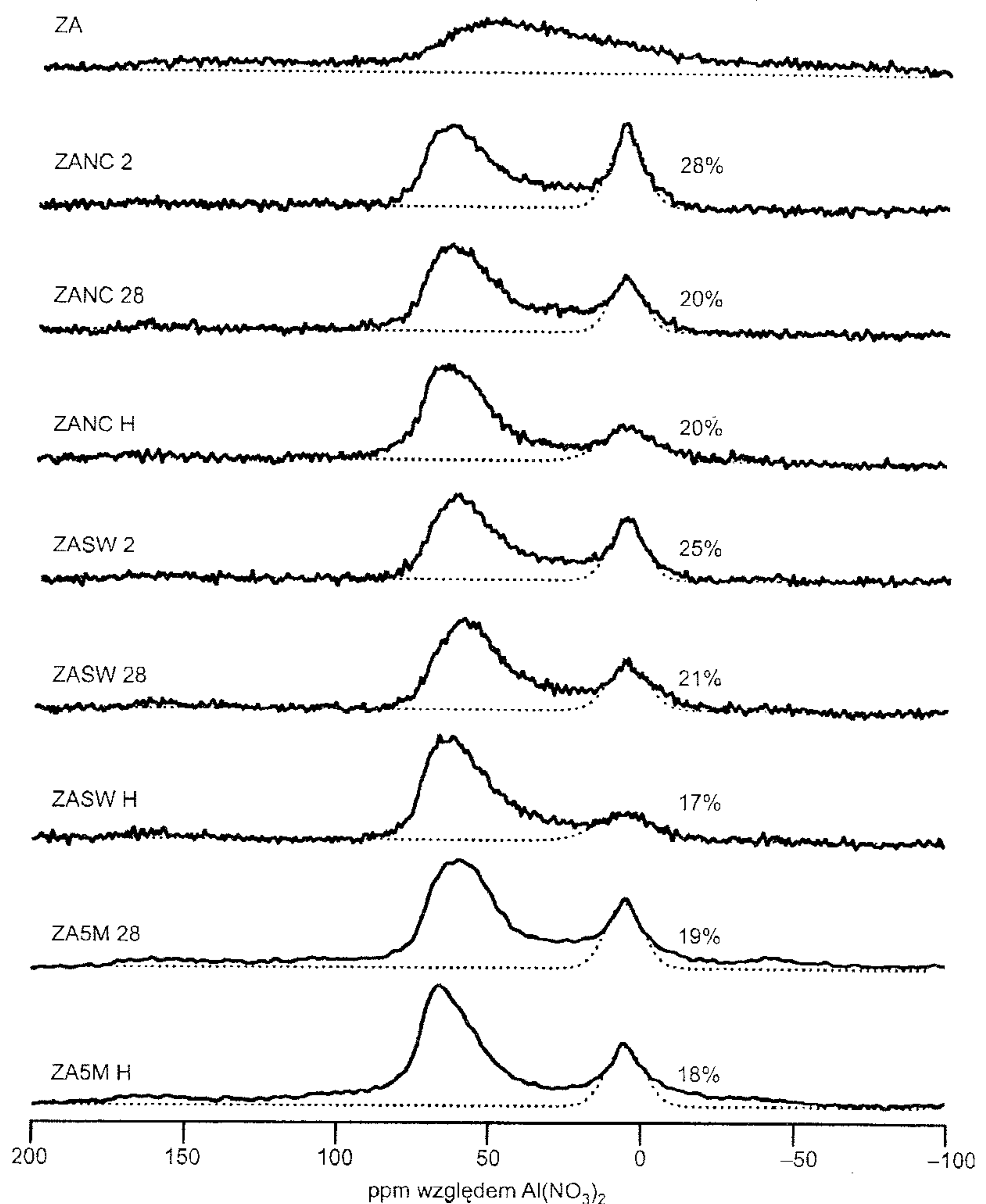
Wydaje się, że glin przechodzi w procesie hydratacji do fazy ciekłej i tworzy dwa rodzaje produktów:

- aniony glinianowe o koordynacji tetraedrycznej zastępują aniony krzemianowe w fazie C-S-H (obecność jonów sodu sprzyja kompensowaniu ładunku),
- aniony o koordynacji oktaedrycznej tworzą odrębne fazy (hydrogranaty, uwodnione węglanogliniany, jak wspomniany hydrotalkit).

Due to the amorphous (vitreous) nature of slags, the splitting of these bands does not occur. Neither do the spectra indicate any presence of a three-dimensional structure ( $Q^4$ ), cross-linking ( $Q^3$ ), or isolated tetrahedrons ( $Q^0$ ). For selected pastes, ZA slag of  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra were measured (Fig. 7).

The paste spectra correlate very closely with the spectra of slag. There is no visible splitting into individual bands, nevertheless peaks become prominent and shift towards an increase in the share of  $Q^2$  anions, which corresponds to the disintegration of silicate-type glass and the appearance of a larger number of chains, most probably constituting a part of the C-S-H structure. In the case of materials subjected to autoclaving or hydrated for 28 days, band peak becomes more sharpened and shifts towards a range corresponding to  $Q^2$ ; this may be explained by the increase in the chain-like quantity of the product, and also by the increase in the length of chains. As in the case of the initial material, the presence of a three-dimensional structure ( $Q^4$ ), cross-linking ( $Q^3$ ) or isolated tetrahedrons ( $Q^0$ ) was not found.

The spectroscopic image of the oxygen-silicate sublattice of hydrated slag appears to be more uniform than in the case of the synthesis of C-S-H type hydrates from silicate gel and calcium hydroxide (25). The product of slag hydration is monostructural having principally chain structure. It may be assumed that in the further development of the structure, the formation of ribbons through cross-linking, in the aluminium-oxygen tetrahedrons participate.



Rys. 8. Widma  $^{27}\text{Al}$  NMR żużla ZA i zaczynów z niego wykonanych.

Fig. 8.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of alkali-activated ZA slag.



Można zauważyć, że w przypadku obydwu żużli, z których żużel ZA zawiera prawie 13% tlenku glinu, a żużel ZK około 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , udziały konfiguracji oktaedrycznej kształtują się dość podobnie. Po dwóch dniach hydratacji wynoszą najwięcej – około 25%, po 28 dniach maleją o kilka procent. Takie same lub nieco mniejsze wartości stwierdza się dla próbek autoklawizowanych; w tym przypadku kształt pasm – znaczne poszerzenie – świadczy dodatkowo o silnie zaburzonej strukturze faz o takiej konfiguracji.

Zauważa się jednak pewne różnice, które mogą wskazywać zarówno na wpływ ilości tlenku glinu w szkłe żużlowym, jak i na prawdopodobne mechanizmy działania badanych aktywatorów. Wydaje się, że względny wzrost udziału konfiguracji tetraedrycznej, wraz z wydłużeniem czasu hydratacji, jest prostą konsekwencją zwiększenia ilości glinu wbudowanego do fazy C-S-H wskutek postępującej dezintegracji szkła żużlowego, podlegającego działaniu jonów sodowych. Z kolei warunki hydrotermiczne nie sprzyjają krystalizacji faz zawierających jony glinianowe, a wręcz przeciwnie – ułatwiają rozkład więzby glinokrzemianowej szkła z utworzeniem fazy C-S-H, zawierającej podstawienia krzemu glinem, co sprzyja powstawaniu struktury tobermorytowej.

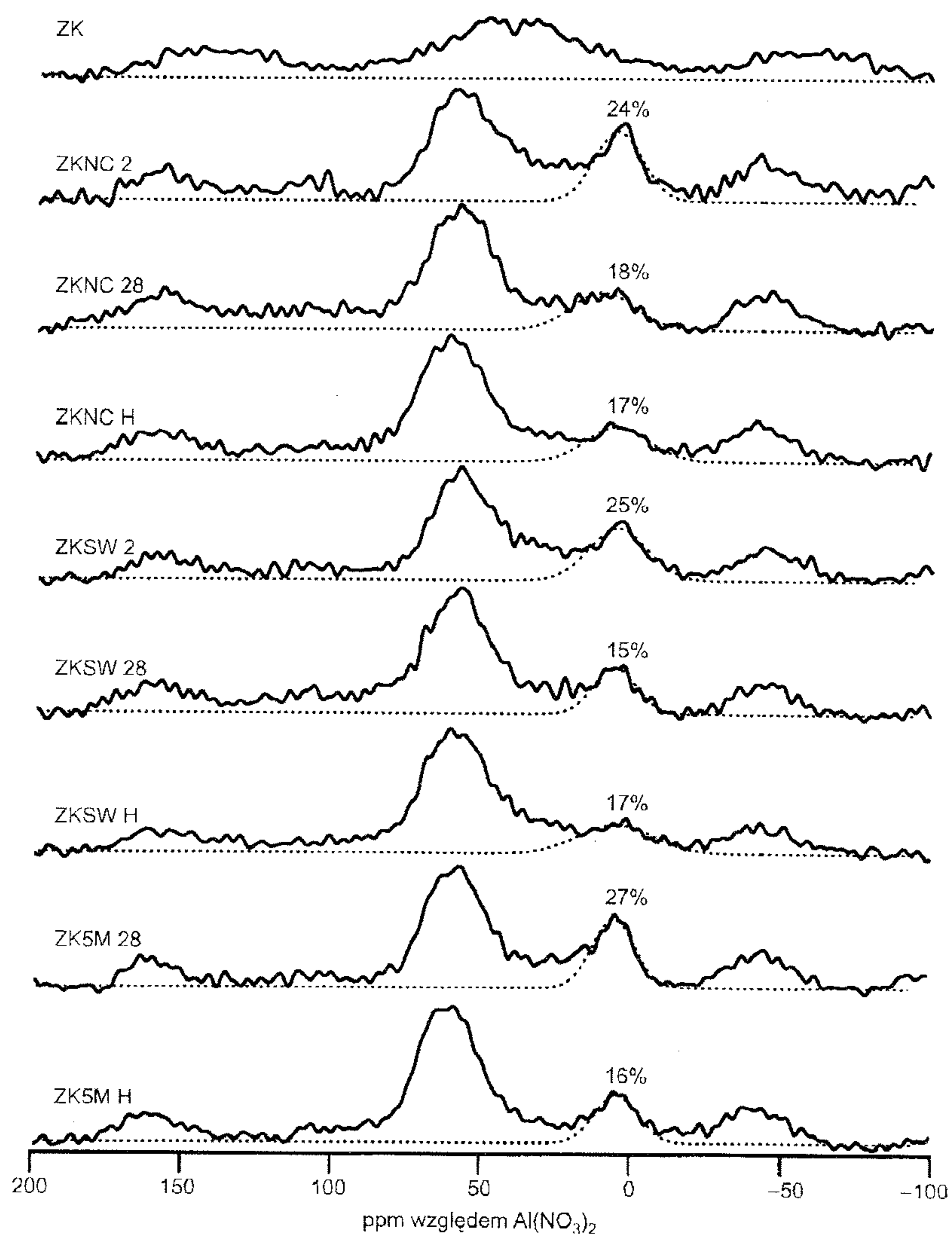
Badania próbek hydratyzujących 28 dni w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  wykazują, że w przypadku żużla ZK aktywowanego 5-molowym roztworem NaOH następuje wyraźny względny wzrost udziału glinu w konfiguracji oktaedrycznej, co świadczy o zwiększeniu udziału hydrotalckitu, kosztem glinu zastępującego krzem w C-S-H. Widma hydratyzowanych próbek żużla ZA nie wykazują względnego wzrostu udziału oktaedrów glinotlenowych kosztem tetraedrów, co nie świadczy o mniejszej zawartości tych faz w porównaniu z żużlem ZK. W tym przypadku pasma są wyraźnie ostre i węższe. Taki kształt pasm wskazuje na większe uporządkowanie utworzonych struktur, zwłaszcza tych, które tworzą się w procesie autoklawizacji (5).

Zwraca uwagę również fakt, że w obu seriach uzyskano zbliżone (w funkcji czasu i warunków prowadzenia hydratacji) wyniki, niezależnie od zastosowanego aktywatora.

### 3. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na postawienie następujących wniosków:

- Wydłużenie czasu hydratacji żużla, jak również zastosowanie obróbki cieplnej prowadzi do wzrostu udziału łańcuchów krzemotlenowych w strukturze fazy C-S-H oraz do zwiększenia ich długości. Świadczy to o wzroście uporządkowania tej fazy w kierunku struktury tobermorytu.
- Jony glinowe występują w strukturze fazy C-S-H w formie tetraedrów zastępujących aniony  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .
- Jony glinowe tworzą także odrębne uwodnione fazy (hydrogranaty bogate w aniony krzemianowe, uwodnione węglanogliniany), w których wykazują liczbę koordynacyjną 6.
- Wydłużenie czasu hydratacji prowadzi do względnego spadku udziału glinu w koordynacji oktaedrycznej, co jest spowodowane wbudowywaniem się glinu w tetraedryczne elementy struktury fazy C-S-H. Przeprowadzone badania autora, które nie są prezentowane w tej pracy wykazały, że amorficzna faza



Rys. 9. Widma  $^{27}\text{Al}$  NMR żużla ZK i zaczynów z niego wykonanych.

Fig. 9.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of alkali-activated ZK slag.

The  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of slags correspond to the entirely amorphous phase, with the predominant tetrahedral coordination of aluminium. The process of hydration with activators leads to the appearance of aluminium in an octahedral configuration. Thus, all hydrated samples contain aluminium in both the tetrahedral (peak at approximately 60 ppm) and octahedral (peak at a location of approximately 5 ppm) coordination. The percentage share of octahedral aluminium changes and can be estimated, the information of which has been provided in the breakdown of spectra. These spectra have been presented in Figures 8 and 9.

The increased share of the octahedral configuration of aluminium must definitely be indicative of the formation of a product with a composition similar to that of hydrotalcite ( $[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.125}(\text{OH})_{0.5}$ ). The extension of the time of hydration, as well as of autoclaving, leads to a considerable decrease in the share of aluminium in the octahedral configuration (5).

It would seem that during the hydration process aluminate ions are in the liquid phase and forms two types of products:

- aluminate anions with a tetrahedral coordination which replace silicate anions in the C-S-H phase (the presence of sodium ions ensures charge compensation),
- anions with an octahedral coordination form separate phases (hydrogranates, hydrated carboaluminates, and the previously mentioned hydrotalcite).

C-S-H w spoiwach żuźlowo-alkalicznych zawiera około 6–7% glinu.

- Powstawanie faz bogatych w magnez uwarunkowane jest głównie ilością aktywatora alkalicznego. Przy dodatku aktywatora zapewniającym większą od 4% zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  w spoiwie, stwierdzono w zacynie obecność hydrotalcytu  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nie stwierdzono natomiast większych różnic w zawartości hydrotalkitu w przypadku stosowania żuźli o różnej zawartości  $\text{MgO}$ , a mianowicie 4,3 i 8,2%. Jest bardzo prawdopodobne, że część jonów magnezowych tworzy roztwory stałe w fazie C-S-H. Jest to trudne do jednoznacznego ustalenia, gdyż hydrotalcyt tworzy z reguły nanometryczne mieszaniny z fazą C-S-H.
- Obserwacje za pomocą mikroskopu ESEM potwierdziły, że już w początkowym okresie hydratacji, pod wpływem roztworu aktywatora, na powierzchni ziarn szkła żuźlowego zaczyna tworzyć się bogata w sód, glin i magnez faza C-S-H o bardzo niskim stosunku C/S. Ilość powstającej fazy C-S-H ulega znacznemu zwiększeniu przy stosowaniu większego stężenia aktywatora. Stosunek C/S w fazie C-S-H oraz zawartość Na, Al i Mg w niej zmienia się z postępowaniem hydratacji tylko nieznacznie.
- W klasycznych spoiwach żuźlowo-alkalicznych nie stwierdza się obecności zeolitów. Ich powstawanie jest możliwe jedynie w przypadku żuźli o niskim stosunku C/S i równocześnie wysokim stosunku A/S. Zwiększenie czasu hydratacji lub obróbka hydrotermiczna sprzyjają pojawianiu się tych faz.

## Podziękowania

Badania stanowiące przedmiot artykułu zostały wykonane w ramach prac związanych z realizacją projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 4 T08 D 027 23.

## Literatura/References

1. W. D. Głuchowski, Gruntosilikaty. Budiwilnik, Kijów 1957.
2. J. Małolepszy, Hydratacja i własności spoiwa żuźlowo-alkalicznego. Zeszyty Naukowe AGH, Kraków 1989.
3. P. V. Krivenko, Alkaline Cements and Concretes. Proceedings of the Second International Conference, Published by ORANTA Ltd., Kijów, Ukraina, 1999.
4. D. M. Roy, Alkali-activated cements. Opportunities and challenges. Cem. Concr. Res. 29 249 (1999).
5. J. Deja, Trwałość zapraw i betonów żuźlowo-alkalicznych. Prace Komisji Nauk Ceramicznych, vol. 83, 24, Kraków 2004.
6. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, Calcium Hydroxide in Concrete. Published by the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.
7. A. O. Purdon, The action of alkalis on blast furnace slag. Journal of the Society of Chemical Industry, 59, 191 (1940).
8. W. D. Głuchowski, Alkali and Alkali-Earth Binders and Concrete Produced with Them. Kijewskij Stroitielnyj Institut, Kijów, ZSRR, 1979 (w języku rosyjskim).
9. S. D. Wang, K. L. Scrivener, Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement. Cem. Concr. Res., vol. 25, No. 3, 561 (1995).
10. C. Shi, X. Wu, M. Tang, Research on alkali-activated cementitious systems in China: a review. Advances in Cement Research 5, No. 17, 1 (1993).
11. S. Diamond, 8th Int. Congr. on Chem. of Cem., Rio de Janeiro 1986, 2/2, 1.
12. J. Davidovits, Properties of Geopolymer Cements. Proceedings of the First International Conference Alkaline Cements and Concretes, Edited by P.V. Krivenko, vol. 1, 131, Kiev 1994.

One may mention that for both slags, of which the ZA slag contains nearly 13% of aluminium oxide while the ZK slag approximately 8% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the shares of the octahedral configuration are more or less similar. After two days of hydration, this totals at most (approximately) 25%, while after 28 days the content decreases by a further few percent. The same or slightly lower values have been determined for autoclaved samples, while in this case the shape of the bands – very broad – additionally indicates that the structure of phases with octahedral configuration is disordered.

However, certain differences can be noted, and these may point both to the influence of the quantity of aluminium oxide in slag glass, and the mechanisms that most probably influence the operation of used activators. It would seem that the relative increase of the share of alumina in tetrahedral coordination, together with an extension of the hydration time, is a simple consequence of increasing the quantity of aluminium incorporated into the C-S-H phase due to the advancing disintegration of slag glass which is subjected to the influence of sodium ions. In turn, hydrothermal conditions do not facilitate the crystallisation of phases containing aluminate ions; on the contrary - they facilitate the deterioration of the silicoaluminate network of glass with the formation of a C-S-H phase in which silicon is replaced with aluminium, which supports the formation of a tobermorite structure.

The examinations of samples after 28 days of hydration at a temperature of 20°C indicate that in the case of ZK slag activated with a 5M solution of NaOH there is a considerable relative increase in the share of aluminium in the octahedral configuration which points to an increase in the share of hydrotalcite at the expense of aluminium in the C-S-H. Spectra of hydrated ZA slag samples do not show the relative increase in the share of aluminium-oxygen octahedrons at the expense of tetrahedrons, although this does not mean that the content of these phases is lower than in the case of ZK slag. In this instance, the bands are clearly sharp and narrower. Such a band shape testifies the greater order of the structures formed – and in particular of those formed in the autoclaving process (5).

It is also worth noting that the results obtained for both series are similar (as a function of the time and conditions of the hydration process), irrespective of the activator used.

## 3. Resume

On the basis of the results of our research the following conclusions can be made:

- The increased time of slag hydration, as well as the application of thermal treatment, leads to an increase in the share of silicate chains in the structure of the C-S-H phase and an extension of their length. This points to the increased ordering of the phase structure, leading towards a tobermorite structure.
- Aluminate ions occur in the structure of the C-S-H phase in the form of tetrahedrons replacing anions  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .
- Aluminium ions also form separate hydrated phases (hydrogranates rich in silicate anions, hydrated carboaluminates), in which their coordination number of 6.
- Increased hydration time leads to a relative decrease the share of aluminium in the octahedral coordination, replaced by aluminium in tetrahedral units in the structure of the C-S-H phase. Research of the author – not presented in this work – has shown that the amorphous C-S-H phase in AAS binders

13. S. D. Wang, The role of sodium during the hydration of alkali-activated slag. *Advances in Cement Research* 12, No. 2, 65 (2000).
14. J. Małolepszy, J. Deja, W. Brylicki, Alkali-activated slag cements - a useful material for environment protection. Society of Chemical Industry Seminar "Alkali-Activated Slag Cements", London 1996.
15. M. Handke M. E. Jurkiewicz, IR and Raman Spectroscopy Studies of Tricalcium Silicate Structure. *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 4, 145 (1979).
16. M. Handke, Vibrational Spectra, Force Constants, and Si-O Bond Character in Calcium Silicate Crystal Structure. *Applied Spectroscopy* vol. 40, No. 6 (1986).
17. A. N. Łazariew, Kolebatielnyje spiektry i strojenije silikatow. Izdatielstwo "Nauka", Leningrad 1968.
18. V. C. Farmer, The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society Monograph 4, London 1974.
19. J. Schneider, M. A. Cincotto, H. Panepucci, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate, phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cem. Concr. Res.* 31, 993 (2001).
20. I. G. Richardson and G. W. Groves, Models for the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Tricalcium Silicate Pastes. *Cem. Concr. Res.* 22, 1001 (1992).
21. I. G. Richardson and G. W. Groves, The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* 23, 131 (1993).
22. I. G. Richardson, A. R. Brough, G. W. Groves and C. M. Dobson, The Characterization of Hardened Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Pastes and the Nature of the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase. *Cem. Concr. Res.* 24, No. 5, 813 (1994).
23. M. Kersten, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2286 (1996).
24. I. G. Richardson, G. W. Groves, The structure of the calcium silicate hydrates phases present in hardened pastes of white portland cements. *Journal of Materials Science* 32, 4793 (1997).
25. W. Nocuń-Wczelik, Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych. *Ceramika* 59, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 18, Polska Akademia Nauk, Kraków 1999.

contains approximately 6–7% of aluminium.

- The formation of phases rich in magnesium is determined primarily by the quantity of the alkaline activator. It was established that with increasing addition of activator ensuring a content of Na<sub>2</sub>O in the binding material in excess of 4%, the paste contains hydrotalcite Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O. However, no measurable differences were determined in the hydrotalcite content with different MgO content in slag, namely 4.3 and 8.2%. It is highly probable that a part of the magnesium ions forms solid solutions in the C-S-H phase. The confirmation of this conclusion is difficult because hydrotalcite usually forms nanometric mixtures with C-S-H phase.
- The results of ESEM examination have confirmed that in the initial period of hydration, under the influence of the activator, a C-S-H phase with a very low C/S ratio, rich in sodium, aluminium and magnesium, starts to form on the surface of slag grains. The quantity of C-S-H phase formed increases considerably when a greater concentration of the activator is used. The C/S ratio in the C-S-H phase and the content of Na, Al and Mg therein change only slightly as hydration proceeds.
- The presence of zeolites has not been determined in classical AAS pastes. Their formation is possible only for slags with a low C/S ratio and simultaneously high A/S ratio. Increasing hydration time or heat treatment facilitates the formation of these phases.

### Acknowledgements

The research reported in this paper was carried out as a part of project sponsored by State Committee for Scientific Research nr 4 T08 D 027 23.

## Errata

W artykule autorów:

W. Kurdowski, A. Garbacik, B. Trybalska pt. "Rodzaj cementu a skład fazowy produktów korozji z opalem w 1 N roztworze NaOH" opuszczono podziękowanie:

### Podziękowanie

Badania stanowiące przedmiot artykułu zostały wykonane w ramach prac związanych z realizacją projektu Badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 5 T07E 040 23.