

Rozszerzenie zastosowania trójskładnikowego systemu OPC-CSA-CŠ w inżynierii szybkich napraw poprzez włączenie popiołu lotnego

Extending the use of a ternary OPC-CSA-CŠ system in rapid repair engineering through the incorporation of fly ash

Wei Zhou¹, Chao Pan¹, Suwan Yao¹, Kangkang Wang¹, Haibo Zhang^{1,*}

¹School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic Univ., Henan, Jiaozuo 454000, China

*Corresponding author: H. Zhang, e-mail: zzhb@hpu.edu.cn

Streszczenie

W pracy zbadano wpływ popiołu lotnego [FA] na hydratację i rozwój wytrzymałości zaczynów cementowych z trójskładnikowego spoiwa z układu OPC-CSA-CŠ [cement portlandzki – cement wapniowo-siarczanogliniany – anhydryt]. Badano konsystencję, czas wiązania, zmiany wymiarów liniowych i wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowych zawierających 0%, 5%, 10%, 15% i 20% masowych popiołu lotnego zastępującego cement portlandzki. Proces hydratacji, twarzenie i mikrostrukturę zaczynu cementowego analizowano z użyciem kalorymetrii, XRD, TG-DTG, SEM i MIP. Wyniki wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego rozplływ zaczynu się zwiększył, czas wiązania najpierw skrócił, a następnie wydłużył się, a dodatek popiołu ograniczył skurcz zaczynu na późniejszym etapie. Gdy zawartość popiołu wynosiła 10%, rozplływ zwiększył się o 9.6%, a czas początku i końca wiązania uległ skróceniu odpowiednio o 23,4% i 12,1%. Jednocześnie efekt zarodkowania FA zapewnia powierzchnię dla wytrącania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i fazy C-S-H, co dysperguje wytworzone produkty hydratacji, przyspieszając hydratację i generując więcej AFt, poprawiając wytrzymałość na ściskanie. Na późniejszym etapie hydratacji efekt mikrowypełniacza sprawił, że nieuwodnione cząstki popiołu przecinają duże pory w zaczynie cementowym na małe połączone ze sobą pory, co poprawia ogólną zwartość zaczynu. Powyższe wyniki jeszcze bardziej rozwijają wartość użytkową FA i skutecznie rozszerzają zastosowanie trójskładnikowego systemu cementowego w inżynierii szybkich napraw.

Słowa kluczowe: trójskładnikowy układ cementowy, popiół lotny, wytrzymałość na ściskanie, faza C-S-H, AFt, mikrostruktura

Summary

This paper investigates the effect of fly ash [FA] on the hydration and strength development of composite cement pastes with ternary cementitious systems [OPC-CSA-CŠ]. The fluidity, setting time, swelling rate, and compressive strength of cement pastes with 0 %, 5 %, 10 %, 15 % and 20 % [mass fraction] fly ash substituted for OPC cement were tested. The hydration process, hardening, and microstructure of the cement slurry were analyzed by hydration heat, XRD, TG-DTG, SEM, and MIP test techniques. The results showed that with increasing FA content, the flowability of cement slurry improved, the setting time was shortened first and then lengthened, and the doping of FA can inhibit the shrinkage of the volume of the cementitious system at the later stage. When the FA content was 10 %, the flowability increased by 9.6 %, and the initial and final setting times were shortened by 23.4 % and 12.1 %, respectively. Simultaneously, the nucleation effect of FA provides a precipitation surface for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H, which spreads the generated hydration products, accelerating the early hydration reaction rate and generating more AFt, improved its compressive strength. At the later stage of hydration, the micro-filler effect of FA made the unhydrated particles cut the large pores in the cement pore space into small interconnected pores, which improves the overall compactness of the slurry. The above results further develop the utilization value of FA and effectively expand the application of the ternary cementitious system in rapid repair engineering.

Keywords: ternary cementitious system, fly ash, compressive strength, C-S-H phase, AFt, microstructure

1. Wprowadzenie

Trójskładnikowy układ cementowy składający się z cementu portlandzkiego [OPC], klinkieru wapniowo-siarczanoglinianowego [CSA] i anhydrytu [CS] ma właściwości szybkiego wiązania, szybkiego twardnienia, wysokiej wytrzymałości wczesnej, regulowanej płynności i kompensacji skurczu (1-5), które są szeroko stosowane w dziedzinie materiałów do szybkiej naprawy (6), materiałów samopoziomujących (7-10), niekurczliwych materiałów do fugowania i materiałów do druku 3D (11). Trzy pojedyncze materiały cementowe mogą lepiej zrekompensować niedociągnięcia cementu OPC i poprawić stabilność zaczynu cementowego po rozsądnym połączeniu. Produkcja cementu jest jednak branżą charakteryzującą się wysokim zużyciem energii i wysokimi emisjami CO₂, co ogranicza jego zastosowanie w szybkiej inżynierii remontowej (12).

Obecnie dodatki mineralne są szeroko stosowane jako składniki cementów oraz kompozytów cementowych w celu zmniejszenia wpływu produkcji cementu na środowisko i rozszerzenia ich zastosowania w szybkich projektach naprawczych (13,14). Wpływ różnych dodatków mineralnych: mączki wapiennej (16-19), popiołu lotnego (20-23), pyłu krzemionkowego (24,25), żużla wielkopiecowego (26) i czerwonego szlamu (27,28) na hydratację cementu był szeroko badany przez wielu badaczy. Ich zastosowanie jako substytutu cementu ma wielorakie implikacje, nie tylko w zakresie ograniczania kosztów i emisji CO₂ przy produkcji cementu, ale także w zakresie poprawy właściwości zaczynu cementowego.

Obecnie najczęściej stosowanymi dodatkami mineralnymi są głównie popiół lotny i mączka wapienna. Popiół lotny nie tylko zajmuje dużą ilość zasobów lądowych, ale także zanieczyszcza pobliskie źródła wody. Według statystyk roczna produkcja popiołu lotnego w Chinach stanowi około jednej piątej produkcji krajowej (29). W ostatnich latach, napędzana popytem rynkowym, skala chińskiego rynku popiołów lotnych rozszerza się. W 2021 r. wielkość chińskiego rynku popiołów lotnych osiągnęła 187,64 mld juanów i wzrosła o 4,1% rok do roku. Popiół lotny może być również wykorzystywany do przygotowania szkła mikrokryształicznego, tlenku glinu, zeolitu i innych produktów. Chiński popiół lotny jest wykorzystywany głównie w branży materiałów budowlanych, z udziałem popytu na poziomie 60 procent. Beton z dodatkiem popiołu, cegły z popiołu lotnego i cement popiołowy są przykładami produktów zawierających popiół lotny. Cement popiołowy wykorzystuje popiół lotny do zastąpienia klinkieru, co może skutecznie zmniejszyć emisję dwutlenku węgla i pozwala osiągnąć oszczędność energii i chronić środowisko. W porównaniu z tradycyjnym cementem, cement z popiołu lotnego ma zalety, takie jak odporność na korozję i jednolita tekstura, i staje się głównym produktem na rynku cementu. Kierując się krajowym celem „Dual carbon”, obszar zastosowań popiołu lotnego rozszerza się, a wraz z rosnącym popytem rynkowym przyszłe perspektywy rozwoju branży będą nadal pozytywne. Korzystając z szybkiego rozwoju energetyki cieplnej, produkcja popiołów lotnych rośnie. Jednak pod wpływem krajowej polityki ochrony środowiska wolumen wydobycia węgla w Chinach spada, co będzie miało pewien wpływ na rozwój prze-

1. Introduction

The ternary cementitious system composed of Portland cement [OPC], sulphoaluminate cement clinker [CSA], and anhydrite [C] has the properties of rapid setting, fast hardening, early strength, flowability adjustable, and shrinkage compensation (1-5), which are widely used in the fields of rapid repair materials (6), self-leveling materials (7-10), non-shrink grouting materials, and 3D printing materials (11). The three single cementitious materials can better compensate for the shortcomings of OPC cement and improve the volume stability of the composite cement slurry after a reasonable combination. However, cement manufacturing is an industry with high energy consumption and high CO₂ emissions, which limits its application in rapid repair engineering (12).

Nowadays, many supplementary cementing materials are used as mineral admixtures for cement-based materials to reduce the environmental impact caused by cement production and expand their application in rapid repair projects (13,14). The effect of different mineral admixtures [limestone powder (16-19), fly ash (20-23), silica fume (24,25), blast furnace slag (26), and red mud (27,28)] on cement hydration has been extensively studied by many scholars. Their use as a substitute for cement-based materials has multiple implications, not only in terms of cost reduction and reduction of CO₂ emissions in cement production, but also in terms of improving the properties of cement paste.

Currently, the most commonly used mineral admixtures are mainly fly ash and limestone powder. Fly ash not only occupies a large amount of land resources, but also pollutes nearby water sources. According to statistics, the annual production of fly ash in China represents about one-fifth of the national production (29). In recent years, driven by market demand, China's fly ash market scale has been expanding. 2021 China's fly ash market scale reached 187.64 billion yuan and increased by 4.1 % year-on-year. Fly ash can also be used to prepare microcrystalline glass, alumina, zeolite, and other products. China's fly ash is used mainly in the field of construction materials, with a demand share of 60 %. Fly ash concrete, fly ash bricks, and fly ash cement are subdivided fly ash products. Fly ash cement uses fly ash to replace clinker, which can effectively reduce carbon dioxide emissions and achieve energy savings and environmental protection. Compared to traditional cement, fly ash cement has advantages such as corrosion resistance and uniform texture and has become a mainstream product in the cement market. Driven by the national "Dual carbon" target, the application area of fly ash is expanding, and with the growing market demand, the future development prospects of the industry will continue to be positive. Benefitting from the rapid development of the thermal power generation industry, the production of fly ash has been increasing. However, affected by the national environmental protection policy, China's coal mining volume has been declining, which will have a certain impact on the development of the fly ash industry. It is expected that in the coming period, the growth rate of China's fly ash market size will gradually slow down. Over the years, many experts and scholars

mysłu popiołów lotnych. Oczekuje się, że w nadchodzącym okresie tempo wzrostu wielkości chińskiego rynku popiołów lotnych będzie stopniowo zwalniać. Na przestrzeni lat wielu ekspertów i uczonych przeprowadziło badania na tematy związane z morfologią cząstek, aktywnością fizyczną, aktywnością chemiczną, aktywacją oraz wpływem wprowadzania popiołu lotnego na materiały cementowe i stwierdziło, że aktywność fizyczna popiołu lotnego to głównie efekt morfologiczny, efekt wypełniacza i mikrowypełniacza. Aktywność chemiczna dotyczy przede wszystkim reakcji w fazie szklistej (31,32). Efekt morfologiczny przejawiał się w kulistych cząstkach popiołu lotnego, które mogą zmniejszyć tarcie między ziarnami kruszywa i poprawić gradację cząstek, poprawić płynność, a także kompatybilność gnojowicy (32).

Jin i in. (33) stwierdzili, że skład chemiczny i fazowy cząstek popiołu lotnego zmienia się w zależności od wielkości cząstek, przy mniejszych rozmiarach cząstek miały większą powierzchnię właściwą i wyższą aktywność. Efekt wypełniacza i efekt mikrokru-szywa znalazł odzwierciedlenie w dodatku popiołu lotnego w celu zmniejszenia objętości porów w zaczynach cementowych oraz jako zagęszczacza (34-37). Zeng i in. (38) stwierdzili, że włączenie popiołu lotnego zwiększyło powierzchnię zarodkowania dla wytrącania produktów hydratacji cementu i przyspiesza hydratację cementu. Testy przeprowadzone za pomocą porozymetrii rtęciowej i adsorpcji azotu wykazały, że zamian cementu popiołem lotnym miała znaczący wpływ na wczesne zmiany porowatości. Popiół lotny reaguje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynie cementowym, tworząc fazę C-S-H (39-41). Wang i in. (42) stwierdzili, że włączenie popiołu lotnego spowodowało spadek wczesnej wytrzymałości i wzrost późnej wytrzymałości w wyniku reakcji popiołu. W celu zbadania wpływu popiołu lotnego na materiały cementowe Martin i in. (43) badali wpływ popiołu lotnego na hydratację cementu wapniowo siarczanoglinianowego. Odkryli, że zwiększona zawartość popiołu lotnego przyspieszyła hydratację cementu wapniowo siarczanoglinianowego ze względu na efekt wypełniacza. Deschner et al. (44) badał wpływ dwóch rodzajów popiołów lotnych o niskiej zawartości wapnia na hydratację cementu portlandzkiego i stwierdził, że w porównaniu z C-S-H powstającym podczas hydratacji czystego cementu portlandzkiego, włączenie popiołu lotnego spowodowało powstanie bogatych w wodę wewnętrznych produktów hydratacji, a skład C-S-H zmienił się w kierunku wyższego stosunku Al/Si. Chociaż mechanizmy hydratacji mieszanin popiołu lotnego i cementu były dobrze poznane, ograniczały się one do układów z cementem portlandzkim lub wapniowo siarczanoglinianowym. Mniej jest z kolei badań wpływu popiołu lotnego na właściwości układów mieszanych OPC-CSA-C \check{S} oraz ich hydratację i twardnienie.

W związku z tym w niniejszej pracy popiół lotny zastosowano jako dodatek mineralny w celu zbadania jego wpływu na hydratację i rozwój wytrzymałości układu OPC-CSA-C \check{S} . Zbadano płynność, czas wiązania, skurcz i wytrzymałość na ściskanie zaczynów w których 0%, 5%, 10%, 15% i 20% cementu portlandzkiego zastąpiono popiołem lotnym. Produkty hydratacji i mikrostrukturę analizowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD], analizy termogravimetrycznej [TG-DTG], skaningowej mikroskopii elektro-

have carried out research on topics related to particle morphology, physical activity, chemical activity, activation, and the effect of fly ash incorporation on cementitious materials and have found that the physical activity of fly ash is mainly the morphological, filler and microaggregate effect. The chemical activity is primarily related to the glassy phase reaction (31,32). The morphological effect was manifested in the sphere-like fly ash particles, which can reduce friction between the aggregates and improve the particle gradation, improved the fluidity and the compatibility of the slurry (32).

Jin et al. (33) have found that the chemical and mineral composition of fly ash particles varies with particle size, and smaller particle sizes had a larger specific surface area and higher activity. The filler effect and the microaggregate effect were reflected by the addition of fly ash to reduce the volume of pores in the cement paste and as a densifier (34-37). Zeng et al. (38) found that the incorporation of fly ash increased the number of nucleation sites for the precipitation of cement hydration products and accelerates cement hydration. Also, tests by mercury porosimetry and nitrogen adsorption revealed that the fly ash replacement rate had a significant effect on early porosity changes. Fly ash reacts with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement slurry to form the C-S-H phase (39-41). Wang et al. (42) found that incorporation of fly ash caused a decrease in early strength and an increase in late strength due to the reaction of the ash. For the effect of fly ash on cementitious materials, Martin et al. (43) studied the effect of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. They found that increased fly ash content accelerated the hydration of calcium sulfoaluminate cement due to the filler effect. Deschner et al. (44) studied the effect of two types of low-calcium fly ash on the hydration of Portland cement and found that compared to the C-S-H generated in the neat OPC system, the incorporation of fly ash resulted in the formation of water-rich internal hydration products and the composition of C-S-H changed towards a higher Al/Si ratio. Although the hydration mechanisms of fly ash-cement systems were well understood, they were limited to pure silicate or sulfoaluminate systems. In contrast, fly ash has less research on the various properties of OPC-CSA-C \check{S} systems and their hardening and hydration.

Therefore, in this paper, fly ash was used as a mineral admixture to investigate its effect on hydration and development of the strength of OPC-CSA-C \check{S} cementitious system. The flowability, setting time, shrinkage rate, and compressive strength of pastes with 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, and 20 % by mass replacement of OPC by fly ash were investigated. The hydration products and microstructure were analyzed by X-ray diffraction [XRD], thermogravimetric analysis [TG-DTG], scanning electron microscopy [SEM], and mercury-in-trusion porosimetry [MIP] techniques. This study further improves the value of fly ash utilization, helps reduce cost and CO₂ emissions, and promotes the application of the ternary cementitious system in the field of rapid repair engineering.

nowej [SEM] i porozymetrii ręciowej [MIP]. Badanie to dodatkowo zwiększa stosowalność popiołu lotnego, pomaga obniżyć koszty i misję CO₂ oraz promuje zastosowanie trójskładnikowego układu spoiwowego w dziedzinie inżynierii szybkich napraw.

2. Surowce i program badań

2.1. Surowce

Cement użyty w tym badaniu to cement portlandzki powszechnego użycia P.O 42,5 [OPC] produkowany przez Jiaozuo Qianye Cement Co., Ltd. Klinkier wapniowo-siarczanogliniany [CSA] został zakupiony od Hebei Tangshan Polar Bear Co., Ltd. Anhydryt [CŚ] został zakupiony od Jiaozuo Huayan Industrial Co., Ltd, a popiół lotny [FA] został zakupiony od Shanxi Changzhi Jiaxin Fly Ash R&D Co. Superplastyfikator polikarboksyłanowy [PCE] został zakupiony od Shanghai Chenqi Chemical Technology Co. Skład chemiczny cementu, anhydrytu i popiołu lotnego przedstawiono w tabelicy 1. Skład fazowy cementów OPC i FA analizowano za pomocą XRD, a dyfraktogramy przedstawiono na rys. 1. Wielkość cząstek cementu i popiołu lotnego pokazano na rys. 2. Jako wody zarobowej użyto wody kranowej z laboratorium.

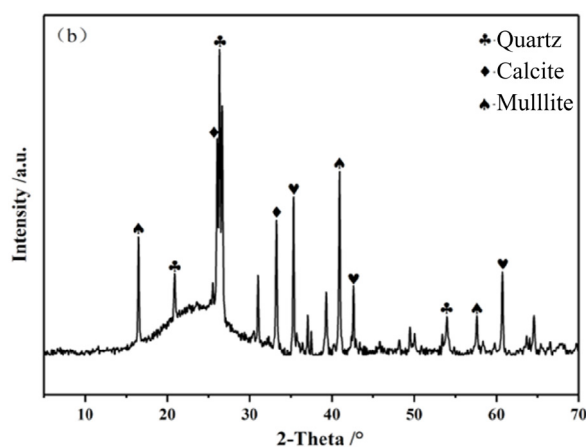
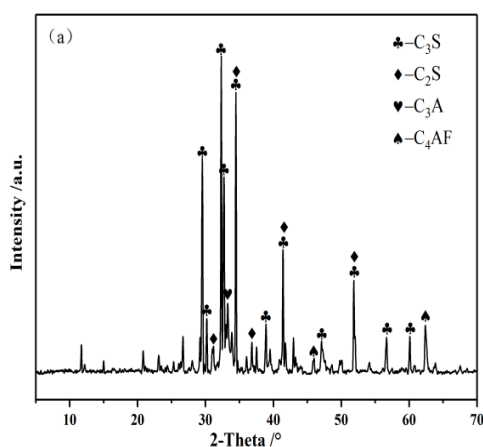
2.2. Skład mieszanek

Cement portlandzki zastąpiono popiołem lotnym w ilościach 0%, 5%, 10%, 15% i 20%, i oznaczono odpowiednio jako R-00, R-05, R-10, R-15 i R-20. Stosunek OPC: CSA: CŚ ustalono jako stały Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY OPC, CSA, ANHYDRYTU I POPIOŁU LOTNEGO, % MASOWY.

CHEMICAL COMPOSITION OF THE OPC, CSA, ANHYDRITE AND FLY ASH, % BY MASS.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Straty prażenia / LOI
OPC	26.23	8.13	56.07	3.08	0.28	4.3	0.33	1.01	3.0	0.57
CSA	8.59	29.47	45.21	1.3	1.4	0.82	0.25	0.07	8.9	2.83
CŚ	2.83	0.23	39.5	0.03	0.6	1.36	0.04	0.03	54.16	7.05
FA	52.3	32.5	3.7	5.5	1.4	1.0	1.3	0.6	0.3	0.93



Rys. 1. Dyfraktogramy materiałów: (a) cement portlandzki i (b) popiół lotny.

Fig. 1 XRD patterns of the materials: (a) OPC cement and (b) FA.

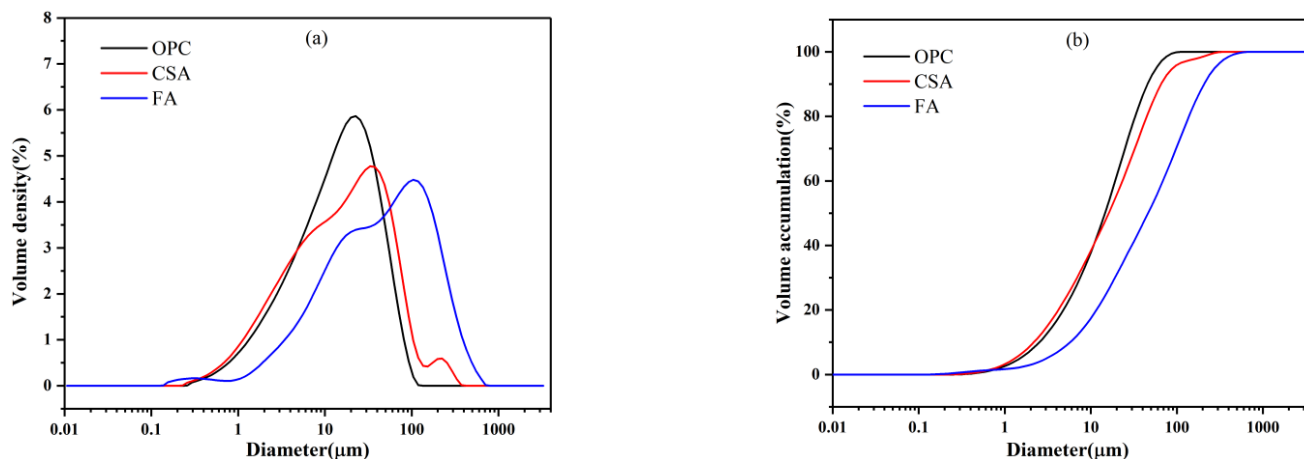
2. Raw materials and experimental program

2.1. Raw materials

The Portland cement used in this test was P.O 42.5 ordinary Portland cement [OPC] produced by Jiaozuo Qianye Cement Co., Ltd. The sulphoaluminate cement clinker [CSA] was purchased from Hebei Tangshan Polar Bear Co., Ltd. The anhydrite [CŚ] was purchased from Jiaozuo Huayan Industrial Co., Ltd, and the fly ash [FA] was purchased from Shanxi Changzhi Jiaxin Fly Ash R&D Co. The polycarboxylic acid water reducing agent [PCE] was purchased from Shanghai Chenqi Chemical Technology Co. The chemical composition of cement, anhydrite, and FA is shown in Table 1. The components of OPC cement and FA were analyzed using XRD, and the mineral composition is shown in Fig. 1. The particle size of cement and FA is shown in Fig. 2. The test water was purified tap water in the laboratory.

2.2. Mix proportions

FA was substituted for OPC cement at 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, and 20 %, marked as R-00, R-05, R-10, R-15, and R-20, respectively. Fixing the ratio of OPC: CSA: CŚ as 8:3:1 and the water-solid ratio w/c = 0.6 for all samples, as shown in Table 2. The weighed powder was poured into a cement mixer and mixed at low speed for 120 s, then water was added and mixed rapidly for 120 s. Then the homogeneous cement slurry was poured into a plastic mold of 40 mm × 40 mm × 40 mm, covered with a layer of plastic wrap on the surface of the slurry to prevented water evaporation. After



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek zastosowanych składników: (a) rozkład różniczkowy, (b) rozkład sumacyjny.

Fig. 2. Particle size distributions of the applied constituents: (a) differential particle size distribution, (b) cumulative particle size distribution.

i wynoszący 8:3:1. Stosunek woda-spoivo wynosił $w/c = 0,6$ dla wszystkich próbek, jak pokazano w tabelicy 2. Zważone składniki wsypywano do betoniarki i mieszano na niskich obrotach przez 120 s, następnie dodawano wodę i szybko mieszano przez 120 s. Następnie jednorodną zawiesinę cementową wiano do plastikowej formy o średnicy 40 mm × 40 mm × 40 mm. Formę przykryto folią na, aby zapobiec parowaniu wody. Po wyjęciu z form próbki umieszczono w standardowej przechowalni w temperaturze 20°C i wilgotności względnej 90% w celu dalszego utwardzania aż do osiągnięcia określonego wieku dla badania wytrzymałości na ściskanie.

2.3. Metody

2.3.1. Konsystencja

Rozplływ zaczynu cementowego został określony zgodnie z normową metodą badania konsystencji zaprawy cementowej GB/T 2419-2005. Po oczyszczeniu szklanej płytki wilgotną szmatką, formę w kształcie ściętego stożka umieszczono na środku szklanej płytki. Następnie zaczyn cementowy wlewano równomiernie formy. Powierzchnia została wygładzona za pomocą skrobaka, a stożek został podniesiony pionowo, co umożliwiło płynięcie zaczynu po szklanej płycie. Po 1 minucie zmierzono dwie prostopadłe średnice za pomocą linijki. Jako rozplływ przyjęto średnią wartość z trzech pomiarów.

2.3.2. Czas wiązania

Czas wiązania zaczynu cementowego został oznaczony przy użyciu aparatu Vicata zgodnie z GB/T 1346-2011. Początek i koniec czasu wiązania zaczynu cementowego uzyskano poprzez obliczenie średniej z trzech testów.

2.3.3. Skurcz

Skurcz zaczynu cementowego określono w oparciu o normową metodę badania szybkości ekspansji cementu ekspansywnego

Tabela 2 / Table 2

SKŁADY MIESZANEK ZACZYŃÓW KOMPOZYTOWYCH.

MIXING PROPORTIONS OF COMPOSITE CEMENT SLURRY.

Próbka / Sample	FA	OPC	CSA	CŠ	PCE	Woda / Water
	g					
FA-00	0	800	300	100	1.8	720
FA-05	40	760	300	100	1.8	720
FA-10	80	720	300	100	1.8	720
FA-15	120	680	300	100	1.8	720
FA-20	160	640	300	100	1.8	720

demolded, the samples were placed in a standard conditioning room with a temperature of 20 ± 3 °C and relative humidity of 90 % for further curing until reaching the specified age for the compressive strength test.

2.3. Experimental methods

2.3.1. Flowability

The flow of cement slurry was determined in accordance with the standard method of testing the consistency of cement mortar GB/T 2419-2005. After cleaning the glass plate with a damp cloth, a truncated cone-shaped mold was placed in the middle of the glass plate. Then the cement slurry was poured evenly into the molds. The surface was smoothed with a scraper and the cone was raised vertically, which allowed the grout to flow on the glass plate. After 1 minute, the two perpendicular diameters were measured with a ruler. The average value from the three measurements was taken as the flow.

2.3.2. Setting Time

The setting time of cement paste was tested by using a Vicat apparatus according to the GB/T 1346-2011. The initial and final setting time of cement paste was obtained by calculating the average of the three tests, respectively.

JC / T 313-2009. W gadaniach użyto form o wymiarach 25 mm × 25 mm × 280 mm. Zmiany długości beleczek określono z użyciem aparatu Graff-Kaufmana. Dla każdego badanego zaczynu przygotowano trzy próbki, które utwardzono w standardowej komorze do utwardzania. Wartości skurczu rozszerzalności mierzono dla 12 h, 1 d, 3 d, 7 d i 28 d.

2.3.4. Wytrzymałość na ściskanie

Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z metodą badania wytrzymałości zaprawy cementowej [GB/T 17671-1999]. Po zaformowaniu próbki umieszczono w przechowalni i rozformowano po jednym dniu, z wyjątkiem próbki 2 h, która nie musiała być wyjmowana z formy. Próbki badano natychmiast po utwardzeniu przez 2 h, 1 d, 3 d, 7 d i 28 d. Próbki badano przy użyciu elektronicznej uniwersalnej mechanicznej maszyny wytrzymałościowej WDW-20 o szybkości obciążenia 0,6 MPa/s. Trzy próbki z każdej proporcji mieszanki wykorzystano do wyznaczenia średniej i odchylenia standardowego wytrzymałości na ściskanie.

2.3.5. Kalorymetria izotermiczna

Analizę hydratacji zaczynu cementowego metodą ciepła hydratacji przeprowadzono z użyciem kalorymetrii izotermicznej. Ilość wydzielonego ciepła w ciągu pierwszych trzech dni mierzono za pomocą 8-kanalowego mikrokalorymetru izotermicznego Tam Air [TA Instruments, USA].

2.3.6. Dyfrakcja rentgenowska [XRD]

Po badaniu wytrzymałości na ściskanie zebrano fragmenty próbek i namoczono w bezwodnym etanolu przez 24 godziny w celu zatrzymania hydratacji, następnie wysuszono w suszarce próżniowej, a na koniec zmielono do wielkości ziaren mniejszej niż 80 μm za pomocą młynka. Otrzymane próbki proszku poddano badaniu dyfrakcji rentgenowskiej za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego typu SmartLab [RIKEN, Japonia] w zakresie kątowym 5-70 °2θ i szybkości skanowania 10 °2θ/min.

2.3.7. Analiza termogravimetryczna [TGA]

Badania termogravimetryczne przeprowadzono przy użyciu analizatora termicznego CT-3 [Beijing Hengjiu Scientific Instruments] przy tempie wzrostu temperatury 10 °C/min i zakresie 25–1000 °C.

2.3.8. Skaningowa mikroskopia elektronowa [SEM]

Po badaniu wytrzymałości na ściskanie zebrano fragmenty próbek, a następnie moczo je w izopropanolu przez 24 godziny, a następnie suszono w eksykatorze z żelazem krzemionkowym i przechowywano w próżni przez kolejne 7 dni. Próbki napyłono złotem i obserwowano pod skaningowym mikroskopem elektronowym Merlin Compact [Carl Zeiss NTS GmbH, Niemcy]. Zaobserwowano morfologię, mikrostrukturę i zagęszczenie produktów hydratacji.

2.3.9. Porozymetria rtęciowa [MIP]

Środkową część bloku zaczynu cementowego, który został utwardzony do temperatury 28 dni, moczo w izopropanolu

2.3.3. Shrinkage

The shrinkage of cement slurry refers to the standard Expansion Rate Test Method for Expanding Cement JC/T 313-2009. The test adopts 25 mm × 25 mm × 280 mm mold. The length comparator was used to measure the length change value of the test bars. Three samples were prepared per group and cured in a standard curing chamber. Values of expansion shrinkage were measured for 12 h, 1 d, 3 d, 7 d, and 28 d.

2.3.4. Compressive strength

Compressive strength tests were carried out in accordance with the cement mortar strength test method according to GB/T 17671-1999. After forming, the specimens were placed in a standard maintenance room and cured after one day, except for the 2 h specimen, which did not need to be demolded. The specimens were tested immediately after curing for 2 h, 1 d, 3 d, 7 d and 28 d. The specimens were tested by using a WDW-20 electronic universal mechanical testing machine with a loading rate of 0.6 MPa/s. Three samples of each mix proportion were used to determine the mean and standard deviation of the compressive strength.

2.3.5. Isothermal calorimetry

Analysis of cement paste hydration by heat of hydration test was performed using isothermal calorimetry. The accumulated heat release of the slurry after continuous hydration for three days was measured using an Tam Air 8-channel hydration microcalorimeter [TA instruments, USA].

2.3.6. X-ray diffractometry [XRD]

After the compressive strength test, the crushed specimen particles were collected and soaked in anhydrous ethanol for 24 h to terminate the hydration, then dried in a vacuum oven, and finally ground to less than 80 μm with a grinder. The resulting powder samples were subjected to X-ray diffraction tested by using a SmartLab type X-ray diffractometer [RIKEN, Japan] within a test angle of 5-70 °2θ and a scan rate of 10 °2θ/min.

2.3.7. Thermogravimetric analysis [TGA]

TGA tests were conducted using a CT-3 thermal analyzer, [Beijing Hengjiu Scientific Instruments] with a temperature rise rate of 10 °C/min and a range of 25–1000 °C.

2.3.8. Scanning electron microscopy [SEM]

After the compressive strength test, the crushed grains of the specimens were collected. The collected grains were soaked in isopropanol for 24 h and then dried in a desiccator with silica gel and stored under vacuum for a further 7d. The samples were sprayed with gold and observed under the Merlin Compact scanning electron microscope [Carl Zeiss NTS GmbH, Germany]. The morphology, microstructure, and compactness of hydration products were observed.

przez 24 godziny, a następnie suszono w eksykatorze z żelazem krzemionkowym i przechowywano w próżni przez kolejne 7 dni. Automatyczny porozymetr rtęciowy typu AutoPore IV [Micromeritics, USA] zastosowano do wyznaczenia porowatości i rozkładu wielkości porów próbek w różnym wieku.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Konsystencja

Na rys. 3 pokazano zależność pomiędzy wielkością substytucji FA a płynnością zaczynu przy stosunku woda-cement wynoszącym 0,6. Można zauważyć, że płynność zaczynu wzrasta z 292 mm do 348 mm wraz ze wzrostem dodatku popiołu z 0% do 20%. W porównaniu z FA-00 płynność FA-05, FA-10, FA-15 i FA-20 wzrosła o 4,5%, 9,6%, 15,1% i 19,2%. Przyczynę zwiększonej płynności układu cementowego można wytłumaczyć „efektem morfologicznym” wynikającym z gładkiej powierzchni popiołu i sferycznej morfologii jego ziaren, co może zmniejszyć tarcie między cząstkami cementu przy zastąpieniu go przez popiół (45). Jednocześnie zapotrzebowanie FA na wodę było niższe niż w przypadku cząstek cementu.

3.2. Czas wiązania

Rys. 4 przedstawia czas wiązania spoiw mieszanych o różnej zawartości FA. Wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego z 0% do 20%, zarówno początek, jak i koniec czasu wiązania spoiwa trójskładnikowego najpierw zmniejszał się, a następnie wydłużał. Czas początku wiązania skracał się z 47 min przy 0% do 36 min przy 10%, a następnie wydłużał się do 50 min przy 20%. Czas końca wiązania skracał się z 66 min przy 0% do 58 min przy 10%, a następnie wydłużał się do 74 min przy 20%. W porównaniu z FA-00 początkowy czas wiązania FA-10 skracał się o 23,4%, a czas końcowego wiązania skracał się o 12,2%.

3.3. Skurcz

Na rys. 5 przedstawiono wpływ zawartości popiołu lotnego na ekspansję zaczynów cementowych po 12 godzinach, 1 d, 3 d, 7 d i 28 d. Można zauważyć, że szybkość ekspansji próbek w każdym wieku zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości FA, a szybkość ekspansji wzrastała najbardziej między 1 d a 3 d. Szybkość rozszerzania się każdej próbki osiągnęła maksymalną wartość po 7 dniach dojrzewania. Wraz z wydłużeniem czasu hydratacji tempo ekspansji miało tendencję do utrzymywania się na stałym poziomie, a objętość pozostała w zasadzie niezmienną.

Powodem jest to, że dodanie FA zastępującego OPC w systemie cementowym zmniejszyło ilość produktów hydratacji, szczególnie we wczesnych stadiach hydratacji. Dlatego im wyższa zawartość FA, tym mniejsza szybkość rozszerzania, ponieważ duża ilość FA podstawiona cementem spowalnia szybkość hydratacji. Ponadto wbudowany anhydryt może stymulować aktywność popiołu FA w celu wygenerowania większej ilości fazy CSH w celu wypełnienia porów pasty cementowej, ustabilizowania ogólnej mikrostruktury i zahamowania skurczu (47).

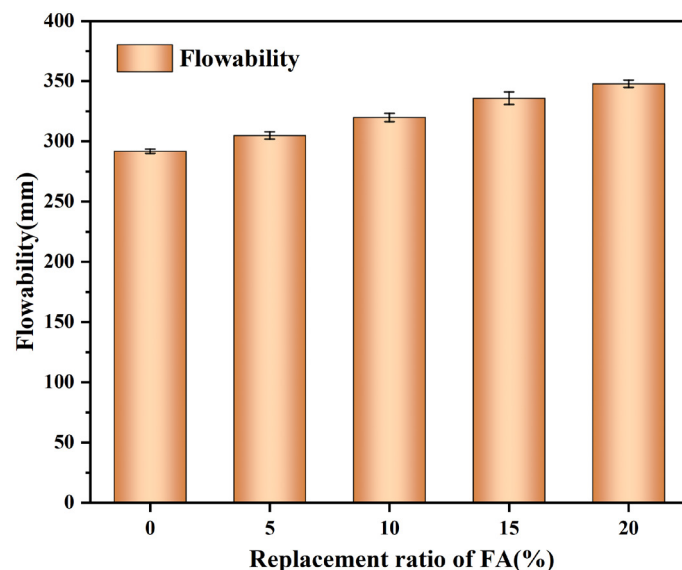
2.3.9. Mercury intrusion porosimetry [MIP]

The middle part of the cement slurry block which was cured to the 28 d was soaked in isopropanol for 24 h and then dried in a desiccator with silica gel and stored under vacuum for a further 7 d. The AutoPore IV type automatic mercury pressure meter [Micromeritics, USA], was used to obtain the porosity and pore size distribution of samples at different ages.

3. Results and discussion

3.1. Flowability

Fig. 3 shows the relationship between the amount of FA substitution and the slurry fluidity at the water-cement ratio of 0.6. It can be seen that the fluidity of the slurry increases from 292 mm to 348 mm as the ash addition increases from 0% to 20%. Compared to the FA-00, the flow of the FA-05, FA-10, FA-15 and FA-20 increased by 4.5%, 9.6%, 15.1% and 19.2%. The reason for the increased fluidity of the cement system can be explained by the “morphological effect” resulting from the smooth surface of the ash and the spherical morphology of its grains, which can reduce friction between cement particles when replaced by ash (45). At the same time, FA’s water requirement was lower than that of cement particles.

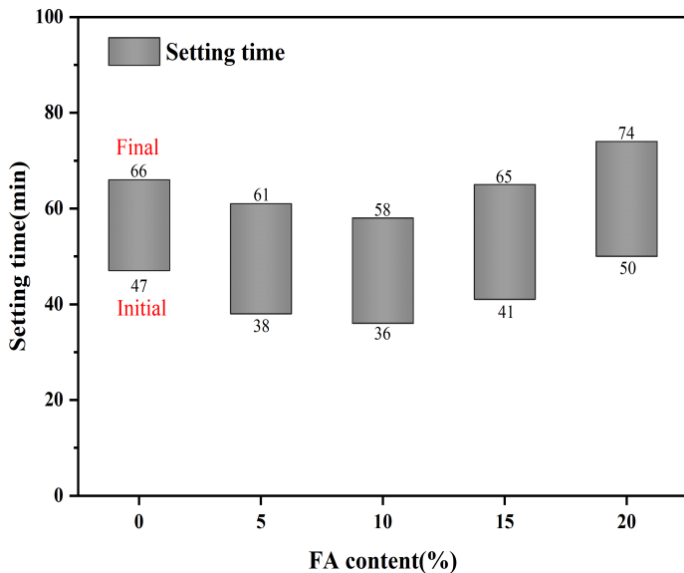


Rys. 3. Rozplyw zaczynów ze spoiw mieszanych z popiołem lotnym.

Fig. 3. The flowability of cementitious system blended with FA.

3.2. Setting time

Fig. 4 shows the setting time of the cementitious system slurry with different FA contents. As the FA replacement ratio increased from 0% to 20%, both the initial and final setting time of the ternary system first decreased and then increased. The initial setting time decreases from 47 min at 0% to 36 min at 10% and then increases to 50 min at 20%. The final setting time decreases from 66 min at 0% to 58 min at 10% and then increases to 74 min at 20%.



Rys. 4. Czas wiązania spoiw mieszanych z popiołem lotnym.

Fig. 4. The setting time of cementitious system blended with FA.

3.4. Wytrzymałość na ściskanie

Powyższe wyniki wskazują, że popiół lotny ma znaczący wpływ na hydratację zaczynów, a co za tym idzie, może również zwiększyć wytrzymałość mechaniczną. Na rys. 6 przedstawiono wpływ zawartości FA na wytrzymałość na ściskanie po 2 godzinach, 1 d, 3 d, 7 d i 28 d. Można zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie przy 2 h hydratacji najpierw wzrastała, a następnie malała wraz ze wzrostem zawartości FA. Wytrzymałość FA-10 na ściskanie w ciągu 2 godzin osiągnęła 5,1 MPa, czyli była o 21,4% wyższa niż FA-00. Wytrzymałość na ściskanie FA-00 gwałtownie wzrosła z 1 d do 7 d, i była wyższa niż wytrzymałość pozostałych czterech zaczynów. Wytrzymałość na ściskanie innych próbek najpierw wzrastała, a następnie zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości FA. Po 28 dniach hydratacji wytrzymałość próbki na ściskanie najpierw zmniejszyła się, następnie wzrosła, a następnie ponownie zmniejszyła się wraz ze wzrostem zawartości FA. Wytrzymałość FA-10 na ściskanie osiągnęła 27,1 MPa, czyli była o 10,2% wyższa niż FA-00.

3.5. Kalorymetria

Na rys. 7 przedstawiono wpływ dodatku popiołu lotnego na wydzielanie ciepła hydratacji cementu. Rys. 7(a) przedstawia szybkość wydzielania ciepła hydratacji w ciągu pierwszych 72 godzin oraz pierwszy efekt egzotermiczny. Rys. 7(b) pokazuje całkowite ciepło hydratacji uwalniane w ciągu początkowych 72 godzin, a rys. 7(c) pokazuje drugi efekt egzotermiczny hydratacji. Można zauważyć, że pierwszy efekt egzotermiczny pojawił się około 3 minuty, a drugi efekt egzotermiczny pojawił się między 2 a 4 godziną.

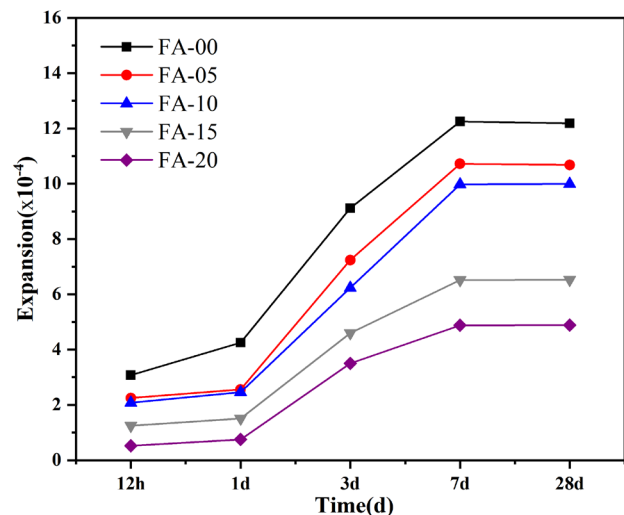
Rys. 7(a) pokazuje, że dodatek FA miał istotny wpływ na pierwszy egzotermiczny efekt hydratacji cementu. Wraz ze wzrostem zawartości FA efekt najpierw zwiększał się, a następnie zmniejszał, a czas jego pojawienia się był stopniowo opóźniany. Wartość szczytowa efektu dla FA-10 jest o 6,6% wyższa niż FA-00.

Compared to FA-00, the initial setting time of FA-10 decreases by 23.4 %, and the final setting time decreases by 12.2 %.

3.3. Shrinkage

Fig. 5 shows the effect of FA content on the expansion of the cementitious system at 12 h, 1 d, 3 d, 7 d, and 28 d. It can be seen that the expansion rate of the specimens at each age decreased with the increase of FA content, and the expansion rate increased the most between 1 d and 3 d. The expansion rate of each specimen reached the maximum value at 7 d of hydration. With the extension of the age, the expansion rate of the specimens tended to be flat, and the volume remained basically unchanged.

The reason is that the addition of FA that replaces OPC in the cementitious system will reduce the amount of hydration products, especially in the early stages of hydration. Therefore, the higher the FA content, the lower the expansion rate, since a large amount of FA substituted for cement slows the hydration rate. Additionally, the incorporated anhydrite can stimulate FA ash activity to generate more C-SH phase to fill the pores of the cement paste, stabilizing the overall microstructure, and inhibiting shrinkage (47).



Rys. 5. Skurcz zaczynów cementowych z popiołem lotnym.

Fig. 5. The chemical shrinkage of cementitious system blended with FA.

3.4. Compressive strength

The above results indicated that FA has a significant effect on the hydration behavior of the cementitious system, and therefore the mechanical strength may also be enhanced. Fig. 6 shows the influence of FA content on the compressive strength of the cementitious system at 2 h, 1 d, 3 d, 7 d, and 28 d. It can be seen that the compressive strength of the cementitious system at 2 h hydration first increased and then decreased with the increase of FA content. The 2 h compressive strength of the FA-10 reached 5.1 MPa, which was 21.4 % higher than that of the FA-00. The compressive strength of FA-00 increased rapidly from 1 d to 7 d after hydration, which was higher than that of the other four groups. The compressive strength of other specimens increased first and then decreased with the increase of FA content. After 28 d of hy-

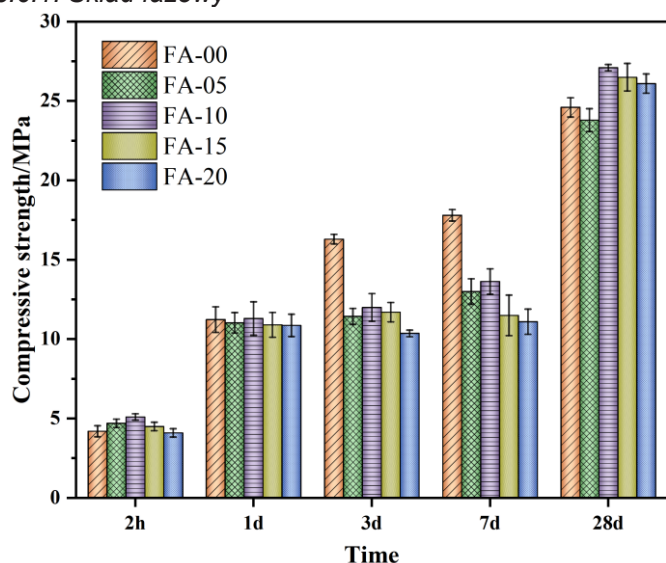
Powodem może być to, że zmieszanie pewnej ilości FA w celu zastąpienia części cementu prowadzi do zmniejszenia ilości klinkieru cementowego, a efektywny stosunek wody do cementu zwiększa się, aby uzyskać efekt rozcieńczenia, sprzyjając w ten sposób szybkości reakcji hydratacji klinkieru. Jednak zmieszanie nadmiernej ilości FA zmniejszy szybkość powstawania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynach cementowych i zmniejszy zasadowość zaczynu cementowego, co doprowadzi do zmniejszenia szybkości reakcji hydratacji cementu. Dowodzi to ponadto, że dodatek 10% FA może nie tylko skrócić czas wiązania cementu, ale także poprawić jego wczesną wytrzymałość na ściskanie. Z rys. 7(b) widać, że całkowite ciepło hydratacji układu cementowego zmniejszało się wraz ze wzrostem dodatku FA. Jednak ilość ciepła wydzielona przez zaczyn cementowy z 10% FA po 2 godzinach jest nieco większa niż w próbce kontrolnej. Powodem jest to, że bogate w krzem i aluminium warstwy FA pochłaniają pewną ilość Ca^{2+} , zmniejszając gęstość warstwy filmu wokół C_3S i C_2S , a powierzchnia C_3A ma więcej punktów aktywacji, promując w ten sposób reakcja hydratacji cementu i uwalniając więcej ciepła (49). Wyjaśnia to również, że wytrzymałość na ściskanie próbki z 10% FA po 2 godzinach była wyższa niż próbki bez popiołu.

Rys. 7 (c) pokazuje, że wartość drugiego efektu egzotermicznego wzrastała wraz ze wzrostem zawartości FA. Drugi efekt egzotermiczny był spowodowany hydratacją C_3S , więc dodanie pewnej ilości FA może przyspieszyć uwodnienie C_3S . Wang i in. (50) zasugerowali, że powierzchnia cząstek FA przyczyniła się do powstania fazy C-S-H, co może przyspieszyć hydratację C_3S .

3.6. Produkty hydratacji

W celu dalszego poznania mechanizmu wpływu FA na proces hydratacji i twardnienie układu cementowego, przeanalizowano skład i morfologię produktów hydratacji zaczynów cementowych w różnym wieku.

3.6.1. Skład fazowy



Rys. 6. Rozwój wytrzymałości na ściskanie zaczynów z popiołem lotnym.

Fig. 6 Compressive strength development of cementitious system blended with FA.

dration, the compressive strength of the specimen first decreased, then increased, and then decreased again with the increase of FA content. The compressive strength of FA-10 reached 27.1 MPa, which was 10.2 % higher than that of FA-00.

3.5. Heat flow calorimetry

Fig. 7 shows the effect of the FA admixture on cement hydration heat release. Fig. 7(a) shows the heat evolution of cementitious system hydration during the first 72 h and the first exothermic peak during hydration. Fig. 7(b) shows the total heat of hydration released during the initial 72 h, and Fig. 7(c) shows the second exothermic peak of hydration. It can be seen that the first exothermic peak appeared around 3 min and the second exothermic peak appeared between 2 and 4 h.

Fig. 7(a) shows that the addition of FA had a significant effect on the first exothermic peak of cement hydration. With the increase of FA content, the exothermic hydration peak first increased and then decreased, and the emergence time of appearance of the exothermic peak was gradually delayed. The peak value of the FA-10 is 6.6 % higher than that of the FA-00. The reason may be that introduction of a certain amount of FA to replace part of the cement leads to the reduction of cement clinker, and the effective water-cement ratio increased to produce a dilution effect, thus promoting the hydration reaction rate of cement. However, introduction of an excessive amount of FA will reduce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ production in the cement slurry and decrease cement slurry alkalinity, leading to a decrease of cement hydration reaction rate. This further proves that the addition of 10 % FA can shorten not only the setting time of cement, but also improve its early compressive strength. From Fig. 7(b), it can be seen that the total heat of hydration of the cementitious system decreased with the increase of FA admixture. However, the total heat release of cement slurry mixed with 10 % FA after 2 hours is slightly higher than that of the blank group. The reason is that the silicon-rich and aluminum-rich layers of FA absorb a certain amount of Ca^{2+} , reduced the density of the film layer around C_3S and C_2S , and the C_3A surface has more activation points, thus promoting the cement hydration reaction rate and releasing more heat (49). This also explains that the compressive strength of the cement specimen mixed with 10 % FA at 2 h was higher than that of the blank group.

Fig. 7(c) shows that the peak value of the second exothermic peak increased with the increase of FA content, and the second exothermic peak was caused by C_3S hydration, so adding a certain amount of FA can accelerate C_3S hydration. Wang et al. (50) proposed that the FA particle surface contributed to the formation of C-S-H, which could accelerate the hydration of C_3S .

3.6. Hydration products analysis

In order to further understand the mechanism of the influence of FA on the hydration process and hardening of the cement system, the composition and morphology of hydration products of cement slurries of different ages were analyzed.

W celu zbadania składu fazowego produktów hydratacji zaczynu cementowego o zawartości popiołu odpowiednio 0%, 10% i 20% przy 2 godzinach, 1 d i 28 d, zastosowano dyfrakcję rentgenowską, a wyniki pokazano na rys. 8. Stwierdzono obecność następujących faz: AFt, portlandyt, żel C-S-H, kalcyt, hemikarboaluminian wapnia oraz nieuwodnione minerały klinkieru ye'elimit, C_2S i C_3S .

Z rys. 8(a) wynika, że w początkowej fazie hydratacji, wraz ze wzrostem zawartości FA, refleksy ye'elimitu i portlandytu stopniowo słabną, a refleksy od AFt najpierw wzrosły, a następnie osłabły. Pokazuje to, że dodanie pewnej ilości FA wywołuje efekt rozcieńczenia, przyspiesza reakcję między ye'elitem i $CaSO_4$ i zwiększa ilość tworzącego się AFt. Jednocześnie refleks od C_3S również zmniejszył się wraz ze wzrostem zawartości FA, co wskazuje, że FA może promować hydratację C_3S . Nadmiar FA zmniejsza udział cementu OPC i ilość powstających produktów hydratacji.

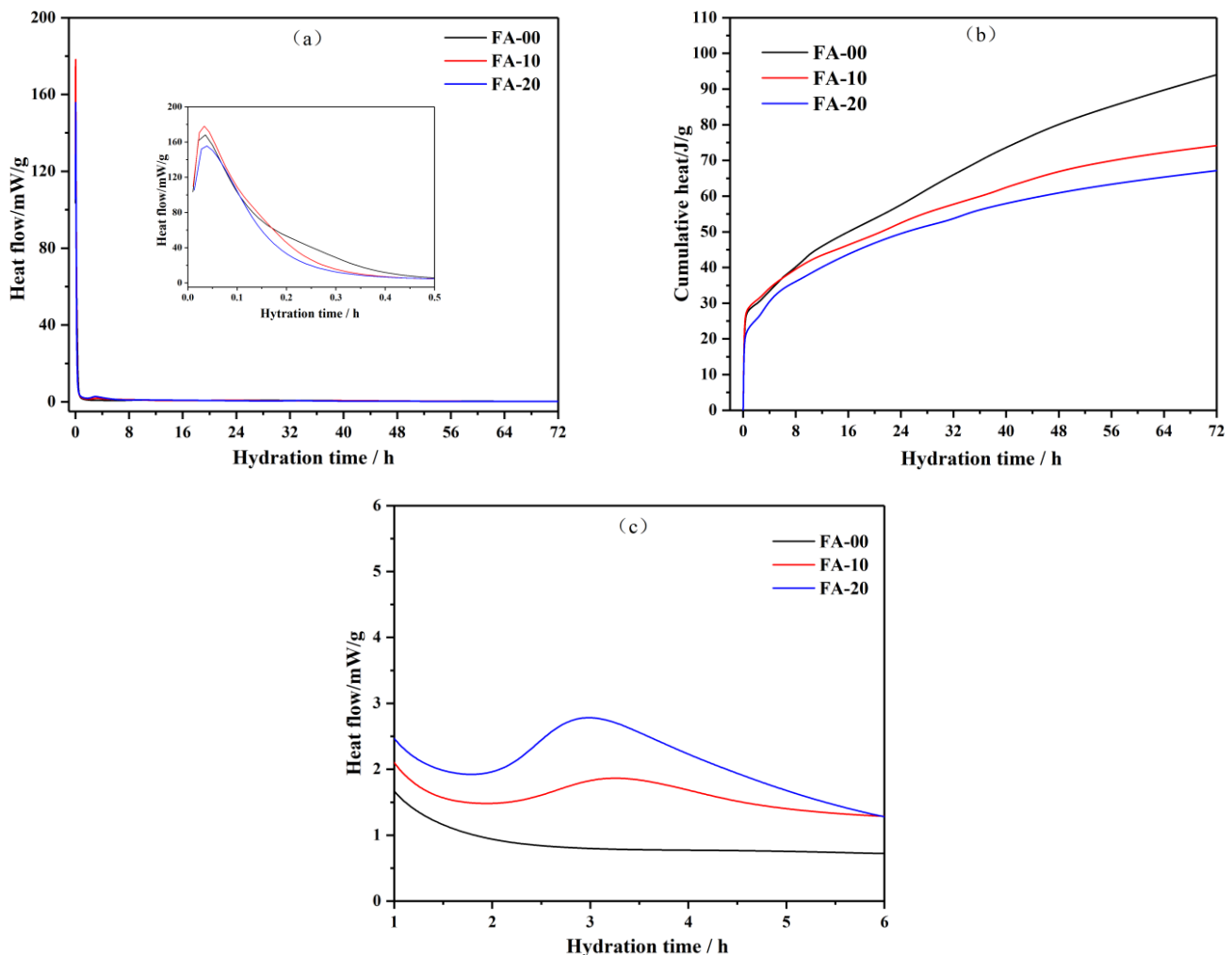
Z rys. 8(a) widać, że w początkowej fazie uwodnienia, wraz ze wzrostem zawartości FA, piki dyfrakcyjne ye'elimitu i $Ca(OH)_2$ stopniowo słabną, a piki dyfrakcyjne AFt najpierw wzrosły, a następnie osłabły. Pokazuje to, że dodanie pewnej ilości FA spowoduje pewien efekt rozcieńczenia.

3.6.1. Phase assemblage

X-ray diffraction was used to investigate the phase composition of the hydration products of cement paste with 0%, 10% and 20% fly ash content at 2 h, 1 d and 28 d, respectively, and the results are shown in Fig. 8. The following phases were found to be present: AFt, portlandite, C-S-H gel, calcite, calcium hemicarboaluminate and unhydrated clinker minerals ye'elimit, C_2S and C_3S .

It can be seen from Fig. 8(a) that in the initial stage of hydration, with the increase of FA content, the diffraction peaks of ye'elimit and $Ca(OH)_2$ gradually weaken, and the diffraction peaks of AFt first increased and then weakened. It shows that the addition of a certain amount of FA will produce a certain dilution effect.

Fig. 8(b) shows that the diffraction peaks of AFt, $Ca(OH)_2$, and C-S-H gel were enhanced with age. Fig. 8(c) shows that when the cement slurry was hydrated for 28 d, the diffraction peak of $CaCO_3$ gradually decreased, and the AFt gradually increased with the increase of FA content, and the diffraction peak of the new hydration product hydrated calcium hemicarboaluminate [$C_4A\check{C}_{0.5}H_{12}$] [Hc] gradually increased. The reason for this was that $CaCO_3$, which was slightly soluble in water, reacted with the aluminum phases C_3A and C_4AF in the cement clinker to produce Hc. In addition to



Rys. 7. (a) Przepływ ciepła, (b) ciepło skumulowane i (c) drugi efekt egzotermiczny.

Fig. 7. (a) Heat flow, (b) cumulative heat and (c) the second exothermal peak enlarged.

Rys. 8(b) pokazuje, że intensywność refleksów od AFt, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i fazy C-S-H zwiększa się wraz z wiekiem. Rys. 8(c) pokazuje, że gdy zawieszina cementowa hydratyzowała przez 28 dni, refleks CaCO_3 stopniowo malał, a AFt stopniowo wzrastał wraz ze wzrostem zawartości FA, a refleks pochodzący od nowego produktu hydratacji - uwodnionego hemikarboboglinianu wapnia $[\text{C}_4\text{A}\check{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12}]$ [Hc] stopniowo wzrastał. Powodem tego było to, że CaCO_3 , słabo rozpuszczalny w wodzie, reagował z fazami glinianowymi C_3A i C_4AF w klinkierze cementowym, wytwarzając Hc. Oprócz normalnych reakcji cementu portlandzkiego, w cementach LC^3 zachodzą trzy główne reakcje: Pierwsza to klasyczna reakcja pucolanowa, w której metakaolin może reagować z portlandytem wytwarzanym podczas hydratacji cementu, tworząc C-A-S-H, przyczyniając się w ten sposób do wytrzymałości poprzez wypełnienie przestrzeni. Po drugie, tlenek glinu z C_3A może reagować z wapieniem i portlandytem, tworząc monokarboboglinian i hemikarboboglinian zamiast monosiarczanu $[\text{C}_4\text{A}\$H_{12}]$ jako fazy AFm, co pozostawia więcej siarczanów dostępnych do utworzenia ettringitu. Po trzecie, w hydratyzujących zaczynach z cementu LC^3 stwierdzono większe ilości Hc i Mc w porównaniu z układami bez dodatku metakaolinu. Było to spowodowane reakcją glinu z metakaolinu z węglanem wapnia z wapienia, prowadzącą do powstania dodatkowego hemikarboboglinianu (27,51). Hc wypełnia pory, poprawiając wytrzymałość i trwałość. Jednocześnie Hc może hamować przekształcanie AFt w AFm, zatem dodatek FA może zwiększyć późną wytrzymałość układu cementowego. Im większa jest objętość Hc, tym mniejszy jest późny skurcz.

3.6.2. Analiza termogravimetryczna [TG-DTG]

Krzywe TG i DTG pokazano na rys. 9. Zauważyć można obecność czterech głównych efektów endotermicznych. W zakresie $90\text{-}100^\circ\text{C}$ występuje efekt pochodzący od rozkładu głównych produktów hydratacji: AFt i fazy C-S-H (53). W zakresie $150\text{-}200^\circ\text{C}$ występuje efekt endotermiczny od rozkładu Hc, utrata masy AH_3 to zaś efekt około 250°C . Efekt endotermiczny w zakresie $700\text{-}750^\circ\text{C}$ pochodzi od rozkładu termicznego CaCO_3 . Ponieważ większość wodorotlenku wapnia wytwarzanego przez hydratację cementu OPC reaguje, aby wytworzyć AFt podczas początkowego czasu hydratacji, a dodatkowo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest również wymagany do reakcji CSA-CŠ w celu wytworzenia AFt, obecność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nie została wykryta na schemacie TG-DTG (53-55).

Rys. 9(a) pokazuje, że wraz ze wzrostem zawartości FA, utrata masy spowodowana rozkładem fazy AFt, AH_3 i C-S-H najpierw wzrosła, a następnie zmniejszyła się wraz ze wzrostem zawartości FA. Pokazuje to, że odpowiednia ilość FA była korzystna dla hydratacji C_3S we wczesnym etapie hydratacji, przyczyniając się w ten sposób do tworzenia większej ilości AFt i C-S-H. Jednak nadmierna inkorporacja FA zmniejszy stężenie Ca^{2+} w roztworze, spowalniając reakcję FA, opóźni krystalizację $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i fazy C-S-H, utrudni proces hydratacji, a także odpowiada zmianie wytrzymałości na ściskanie w powyższym (56). Jednocześnie, wraz z postępem czasu hydratacji [jak widać na rys. 9b i 9c], utrata masy spowodowana rozkładem AFt i CSH próbek FA-10 i FA-20 gwałtownie wzrosła. Dodatkowo, utrata masy AFt, Hc i CaCO_3 w próbkach FA-

the normal reactions of pure Portland cement, three main reactions occur in LC^3 systems: First was the classic pozzolanic reaction, where metakaolin can react with portlandite produced during cement hydration to form C-A-S-H, thus contributing to strength by space filling. Second, the alumina in the C_3A can react with limestone and portlandite, to form monocarboaluminate and hemicarboaluminate instead of monosulfoaluminate $[\text{C}_4\text{A}\$H_{12}]$ as AFm phases, which leaves more sulfates available to form ettringite. Third, In LC^3 systems, higher amounts of Hc and Mc were observed compared to systems without metakaolin addition. This was due to the reaction of aluminates from metakaolin with calcium carbonate from limestone, leading to the formation of additional hemicarboaluminate (27,51). Hc will fill the pores of the cement base, improving strength and durability. At the same time, Hc can inhibit the transformation of AFt to AFm, so the admixture of FA can enhance the late strength of the cementitious system, and the volume of Hc was larger, so the larger the FA admixture, the smaller the late shrinkage.

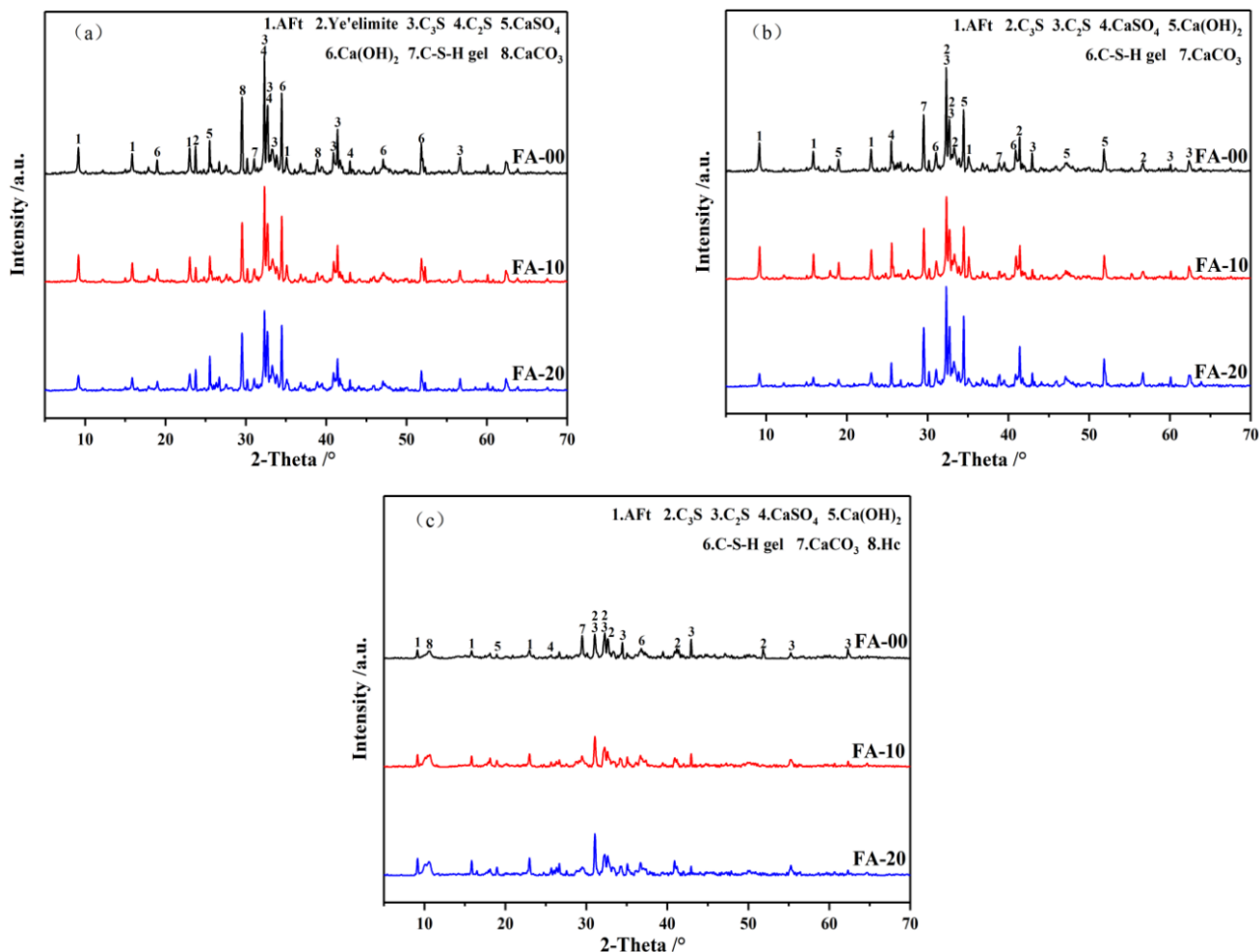
3.6.2. Thermogravimetric analysis [TG-DTG]

The TG and DTG curves are shown in Fig. 9. The presence of four main endothermic effects can be observed. In the range of $90\text{-}100^\circ\text{C}$, there is an effect originating from the decomposition of the main hydration products: AFt and the C-S-H phase (53). In the range of $150\text{-}200^\circ\text{C}$, there is an endothermic effect from the decomposition of Hc, while the mass loss AH_3 is an effect around 250°C . The endothermic effect in the range of $700\text{-}750^\circ\text{C}$ comes from the thermal decomposition of CaCO_3 . Since most of the calcium hydroxide produced by the hydration of OPC cement reacts to form AFt during the initial hydration time, and additionally $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is also required for the CSA-CŠ reaction to form AFt, the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was not detected in the TG-DTG scheme (53-55).

Fig. 9(a) shows that with increasing FA content, mass loss due to decomposition of the AFt, AH_3 , and C-S-H phase first increased and then decreased with increasing FA content. It shows that the appropriate amount of FA was beneficial for the hydration of C_3S in the early stage of hydration, thus contributing to the formation of more AFt and C-S-H. However, excessive incorporation of FA will decrease the concentration of Ca^{2+} in the solution, reduce the active reaction of FA, delay the crystallization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H phase, hinder the hydration process and also correspond to the change of compressive strength in the above (56). At the same time, with the increase of the hydration age [as seen in Figs. 9b and 9c], the mass losses due to AFt and CSH decomposition of the FA-10 and FA-20 samples increased rapidly. Additionally, the mass losses of AFt, Hc and CaCO_3 of FA-10 specimens are the largest, which is the reason for compressive strength and inhibition of volume shrinkage in the later stage of hydration of slurry with 10 % of FA.

3.7. Mikrostruktura

To further understand the effect of FA on the microstructure of the hardened cementitious system, changes in the micromorphology of



Rys. 8. Dyfraktogramy zaczynów z popiołem lotnym po: (a) 2 godzinach, (b) 1 dniu, (c) 28 dniach hydratacji.

Fig. 8. XRD patterns of pastes with fly ash after: (a) 2 hours, (b) 1 day, (c) 28 days of hydration.

10 jest największa, co jest przyczyną wytrzymałości na ściskanie i zahamowania skurczu objętościowego na późniejszym etapie hydratacji zaczynu z 10% FA.

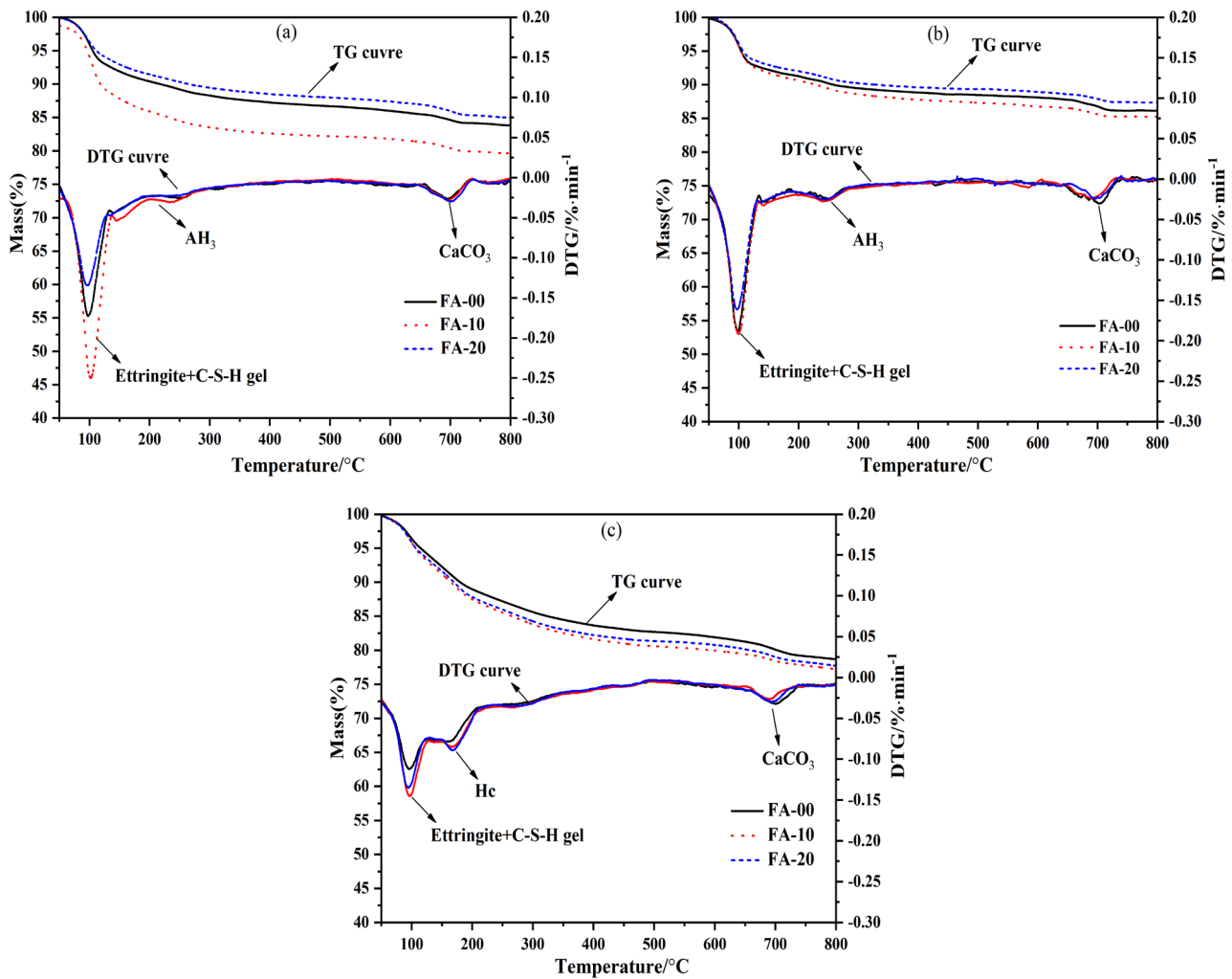
3.7. Microstructure observation

Aby lepiej zrozumieć wpływ FA na mikrostrukturę utwardzonego układu cementowego, zmiany w mikromorfologii produktów hydratacji FA-00, FA-10 i FA-20 obserwowano po 1 dniu i 28 dniach hydratacji przy użyciu SEM sprzężonego z EDS. Można zauważyć, że produktami hydratacji są głównie AFt, CH, faza C-S-H i Hc. Jak pokazano na rys. 10a, 10c, 10e, na wczesnym etapie hydratacji próbki z 10% FA wytwarzały więcej drobnych kryształów AFt w kształcie prętów niż próbki bez FA i były otoczone cząstkami FA. Z kolei próbka FA-20 wytwarzała tylko niewielką ilość igłowego AFt i nadal zawierała dużą ilość nieuwodnionego klinkieru cementowego. Wskazuje to, na to że odpowiednia ilość FA odegrała pewną rolę fizyczną i efekt nukleacji cząstek FA, który zapewnił powierzchnię wytrącania dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i C-S-H, przyspieszając szybkość reakcji hydratacji, aby wytworzyć więcej AFt (57). Jednak zbyt duża ilość FA zmniejsza ilość produktów hydratacji i obniża wczesną wytrzymałość na ściskanie, co jest zgodne z wynikami badań XRD i TG-DTG. Jak pokazano na rys. 10b, 10d, 10f, w późnym etapie hydratacji powierzchnia cząstek FA w prób-

the hydration products of FA-00, FA-10 and FA-20 were observed at 1 d and 28 d using SEM coupled with EDS.

It can be seen that the hydration products of the cementitious system are mainly AFt, CH, C-S-H gel, and Hc. As shown in Figs. 10a, 10c, 10e, in the early stage of hydration, the samples mixed with 10 % FA produced more fine rod-shaped AFt crystals than the samples without FA, and were surrounded by FA particles. On the contrary, the FA-20 specimen only produced a small amount of needle-like AFt and there was still a large amount of unhydrated cement clinker. This indicates that the appropriate amount of FA played a certain physical role and the nucleation effect of FA particles, which provided a precipitation surface for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H, accelerating the hydration reaction rate to generate more AFt (57). However, too much FA reduces the amount of hydration products and lower the early compressive strength, which is consistent with the test results of XRD and TG-DTG.

As shown in Figs. 10b, 10d, 10f, in the late stage of hydration, the surface of the FA particles in the FA-10 and FA-20 specimens undergo a secondary hydration reaction with the hydration products, forming a dense granular or cyclic C-S-H gel, wrapped in the FA surface. With increasing dosage of FA, the thickness and density of the gel increases. Therefore, the incorporation of an



Rys. 9. Krzywe TG-DTG zaczynów cementowych z popiołem lotnym po: (a) 2 h, (b) 1 d, (c) 28 d hydratacji.

Fig. 9. TG-DTG curves of cementitious system blended with FA after: (a) 2 h, (b) 1 d, (c) 28 d of hydration.

kach FA-10 i FA-20 ulega wtórnej reakcji hydratacji z produktami hydratacji, tworząc gęsty ziarnisty lub cykliczny żel C-S-H, owinięty powierzchnią FA. Wraz ze wzrostem dawki FA grubość i gęstość żelu wzrosły. Dlatego też wprowadzenie odpowiedniej ilości FA może skutecznie wypełnić pory powstałe w procesie hydratacji i poprawić zwartość zaczynu cementowego, co jest przyczyną wzrostu wytrzymałości w późniejszym etapie (58).

3.8. Struktura porowatości

Rys. 11 i rys. 12 przedstawiają wyniki analizy struktury porów dla próbek FA-00, FA-10 i FA-20 po 28 dniach. Z rys. 11 widać, że średni rozmiar porów stwardniałego zaczynu zmniejszył się, a następnie wzrósł wraz ze wzrostem dodatku FA po 28 dniach, z porowatością wynoszącą odpowiednio 25,4%, 22,1% i 26,6% dla FA-00, FA-10 i FA-20. Na rys. 12 widać, że rozmiary porów próbek były głównie skoncentrowane poniżej 100 nm. Ilość nieszkodliwych porów [<20 nm] wzrosła z 0,0025 ml/g do 0,0048 ml/g, a ilość szkodliwych porów [>100 nm] zmniejszyła się z 0,0024 ml/g do 0,0018 ml/g, gdy zawartość FA wynosiła 10%.

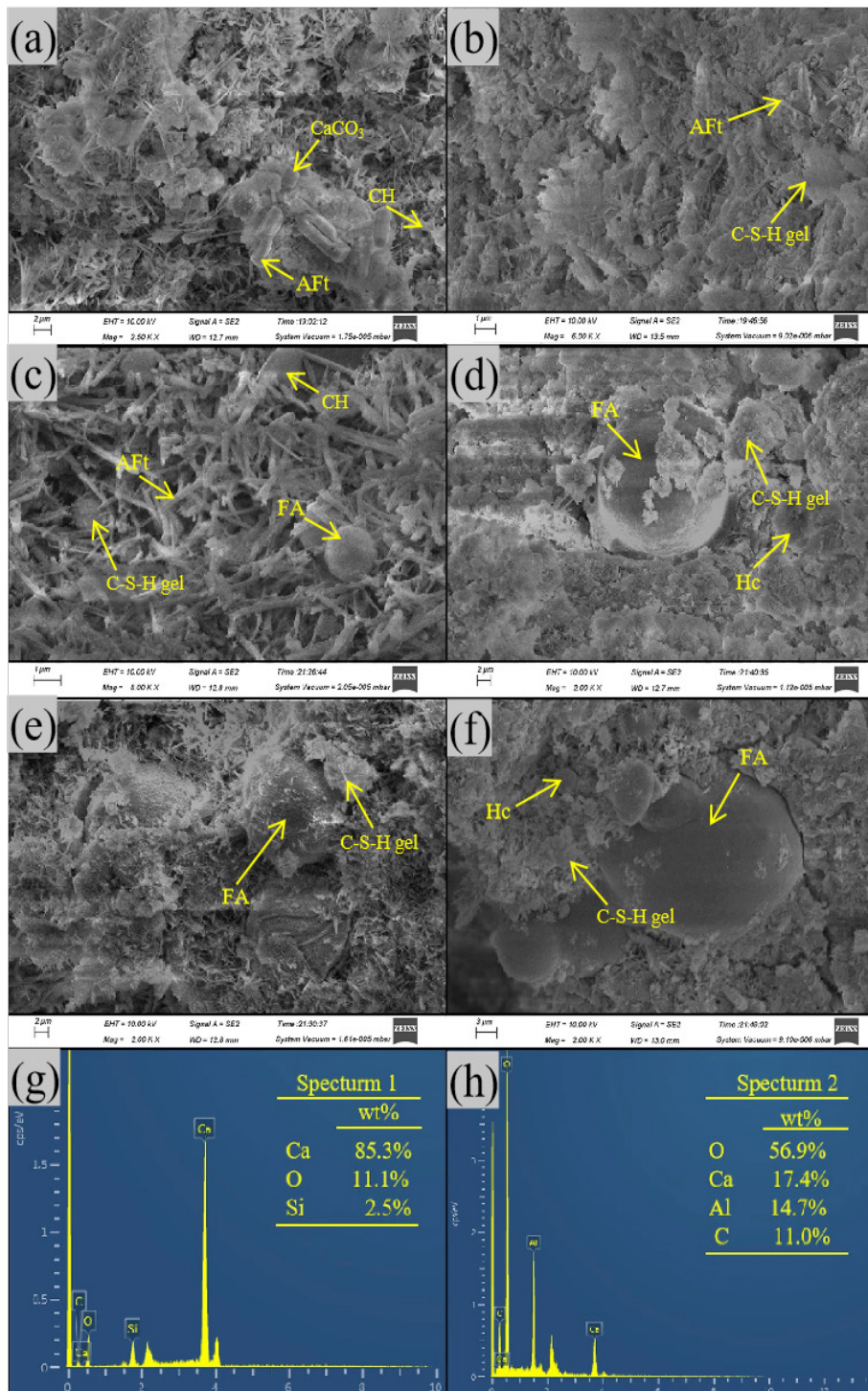
Powodem jest to, że z jednej strony aktywność pucolanowa popiołu lotnego doprowadziła do powstania dodatkowej ilości

appropriate amount of FA can effectively fill the pores generated during the hydration process and improve the compactness of the cementitious system, which is the reason for the increase in strength in the later stage (58).

3.8. Pore structure

Fig. 11 and Fig. 12 show the results of the pore structure analysis for the specimens of FA-00, FA-10, and FA-20 at 28 d. From Fig. 11, it can be seen that the average pore size of the hardened slurry decreased and then increased with increasing FA replacement at 28 d, with 25.4 %, 22.1 %, and 26.6 % porosity for FA-00, FA-10, and FA-20, respectively. From Fig. 12 it can be seen that the specimen pore sizes were mainly concentrated below 100 nm. The amount of harmless pores [<20 nm] increased from 0.0025 ml/g to 0.0048 ml/g and the amount of harmful pores [>100 nm] decreased from 0.0024 ml/g to 0.0018 ml/g when the FA content was 10%.

The reason is that, on the one hand, the pozzolanic activity of fly ash led to formation of additional amount of hydration products, which influence the microstructure and led to decrease of pore diameters (59). On the other hand, the micro-filler effect of FA made the unhydrated particles of fly ash cut the large pores in the



Rys. 10. Obrazy SEM mieszanych past cementowych z FA w 1 d i 28 d: (a) FA-00 po 1 dniu hydratacji (b) FA-00 28 dni, (c) FA-10 1 dzień, (d) FA-10 28 dni, (e) FA-20 1 d, (f) FA-20 28 dni, (g) widmo EDS fazy C-S-H, h) widmo EDS Hc.

Fig. 10. SEM images of blended cement pastes with FA at 1 d and 28 d: (a) FA-00 cured for 1 d, (b) FA-00 cured for 28 d, (c) FA-10 cured for 1 d, (d) FA-10 cured for 28 d, (e) FA-20 cured for 1 d, (f) FA-20 cured for 28 d, (g) EDS spectrum of C-S-H gel, (h) EDS spectrum of Hc.

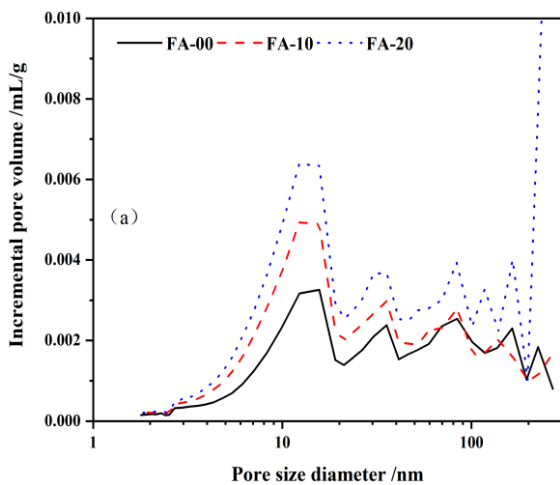
produktów hydratacji, które wpływają na mikrostrukturę i prowadzą do zmniejszenia średnicy porów (59). Z drugiej strony efekt mikrowypełniacza FA spowodował, że nieuodwodnione cząstki popiołu lotnego przecięły duże pory w porach cementu na małe, niepołączone pory, poprawiając w ten sposób ogólną zwartość zawiesiny. Jednakże nadmierne dodanie FA powoduje zmniejszenie ilości produktów hydratacji, co skutkuje luźną, luźniejszą mikrostrukturą i zwiększeniem udziału dużych porów, co skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości na ściskanie (58,60).

cement pores into small unconnected pores, thus improving the overall compactness of the slurry. However, excessive incorporation of FA leads to a decrease in the amount of hydration products, resulting in a loose structure of the cementitious system and an increase in the proportion of large pores, resulting in a decrease in compressive strength (58,60).

4. Wnioski

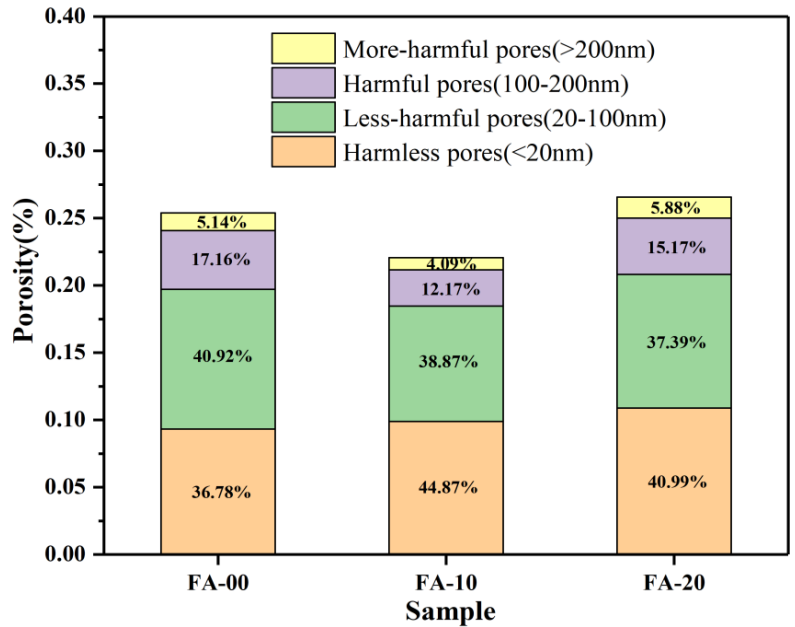
W pracy zbadano wpływ dodatku mineralnego – popiołu lotnego [FA] na właściwości użytkowe układu cementowego, a także zbadano konsystencję, czas wiązania, skurcz i wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego z substytucją 0%, 5%, 10%, 15% i 20% FA. Zbadano również produkty hydratacji, mikrostrukturę i ewolucję porów stwardniałej zawiesiny cementowej z użyciem XRD, TG/DTG, SEM i MIP, aby ujawnić mechanizm, dzięki któremu FA poprawia rozwój wytrzymałości zaczynów cementowych. Główne wnioski są następujące.

1. Wraz ze wzrostem zawartości FA aktywne działanie FA zwiększyło płynność zaczynu cementowego, skróciło czas wiązania, a następnie go wydłużyło. FA może zmniejszyć skurcz na późniejszym etapie. Gdy ilość FA wynosiła 10%, rozptyw zwiększył się o 9,6%, a początek i koniec czasu wiązania uległy skróceniu odpowiednio o 23,4% i 12,2%.
2. Wraz ze wzrostem zawartości FA wytrzymałość zaczynu cementowego na ściskanie wzrosła, a następnie zmniejszyła się we wczesnym stadium hydratacji. W środkowej fazie hydratacji wytrzymałość na ściskanie zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości FA. W późnym etapie hydratacji wytrzymałość na ściskanie stopniowo przewyższała zaprawę kontrolną. Wytrzymałość na ściskanie była najwyższa, gdy dodatek FA wynosił 10%, a wytrzymałość na ściskanie wzrosła odpowiednio o 21,4% i 10,2% po 2 h i 28 d.
3. Badania ciepła hydratacji, XRD, TG-DTG, SEM i MIP pokazują, że odpowiednia ilość FA może odgrywać pewien efekt rozcieńczenia na wczesnym etapie hydratacji, poprawiać efektywny stosunek wody do popiołu i promować hydratację C_3S . Efekt zarodkowania FA zapewnia powierzchnię wytrącania dla $Ca(OH)_2$ i fazy C-S-H, przyspieszaniu hydratacji i gene-



Rys. 12 Wpływ zastąpienia cementu popiołem lotnym na strukturę porowatości stwardniałego zaczynu cementowego w po 28 dniach hydratacji: (a) różniczkowy rozkład wielkości porów, (b) skumulowana objętość porów.

Fig. 12 Effect of cement replacement with FA on the pore structure of hardened cement slurry at 28 days: (a) differential pore size distribution, (b) cumulative pore volume.



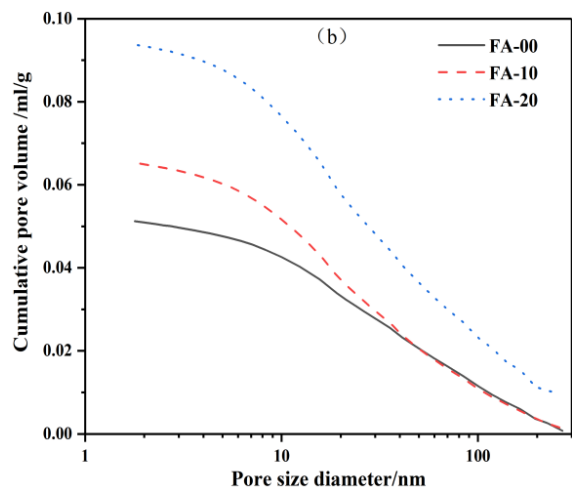
Rys. 11. Zawartość procentowa czterech wybranych grup porów.

Fig. 11. Percentage content of four selected pore groups.

4. Conclusions

In this paper, the influence of mineral admixture – fly ash [FA] on the performance of the cementitious system was studied, and the flowability, setting time, shrinkage, and compressive strength of cement slurry with 0%, 5%, 10%, 15%, and 20% FA replacement were examined. The hydration products, microstructure, and pore evolution of the hardened cement slurry were also investigated in combination with XRD, TG/DTG, SEM, and MIP testing techniques to reveal the mechanism by which FA improves the strength development of the cementitious system. The main conclusions are as follows.

1. With the increase of FA content, the active effect of FA increased the flowability of cement slurry, shortened the setting



rowaniu większej ilości AFt, poprawiając w ten sposób jego wytrzymałość na ściskanie. Na późniejszym etapie hydratacji efekt drobnych ziaren FA sprawił, że nieuwodnione cząstki przecięły duże pory na małe, niepołączone pory, poprawiając w ten sposób ogólną zwartość zaczynu. Jednak nadmierna ilość FA zmniejsza ilość powstających produktów hydratacji i opóźnia hydratacji, co spowoduje luźną mikrostrukturę zaczynu i wzrost udziału dużych porów, co skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości na ściskanie. Dlatego optymalna ilość FA wynosi około 10%.

4. Podsumowując, włączenie FA poprawia płynność zaczynu, a czas wiązania staje się kontrolowany. Może skutecznie stłumić późniejszy skurcz objętości i zmniejszyć destrukcyjną ekspansję. Jednocześnie włączenie FA poprawiło ogólną zwartość systemu cementowego i powoduje wzrost wytrzymałości po dłuższych okresach hydratacji, co dodatkowo sprzyja jego zastosowaniu w dziedzinie szybkiej inżynierii napraw.

Podziękowania

Praca ta została sfinansowana przez Chińską Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych [52108208, U1905216], Międzyrządowy Międzyrządowy Projekt Międzynarodowej Współpracy w zakresie Innowacji Naukowych i Technologicznych [2018YFE0107300], stypendium Chińskiej Fundacji Nauk Podoktoranckich [2020M682290], projekt naukowo-technologiczny prowincji Henan [211110231400, 212102310559, 212102310564, 222300420167, 22A430022], projekt otwarcia Państwowego Kluczowego Laboratorium Zielonych Materiałów Budowlanych [2021GBM06], Pracownia Wybitnych Naukowców Zagranicznych Henan [GZS2021003], Fundacja Doktorska Politechniki Henan [B2020-11] oraz fundusze na badania podstawowe dla uniwersytetów prowincji Henan [NSFRF220302].

Konflikty interesów

Autorzy oświadczają, że nie są im znane żadne konkurencyjne interesy finansowe ani powiązania osobiste, które mogłyby mieć wpływ na pracę opisaną w tym artykule.

Literatura/ References

1. T. Huang, B. Li, Q. Yuan, Z. Shi, Y. Xie, C. Shi, Rheological behavior of Portland clinker-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite ternary blend. *Cem. Concr. Comp.* **104**, 103403 (2019). [10.1016/j.cemconcomp.2019.103403](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103403)
2. D. Jacques, Q.T. Phung, J. Perko, S.C. Seetharam, N. Maes, S. Liu, L. Yu, B. Rogiers, E. Laloy, Towards a scientific-based assessment of long-term durability and performance of cementitious materials for radioactive waste conditioning and disposal. *J. Nucl. Mater.* **557**, 153201 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153201>
3. I. Mehdipour, K.H. Khayat, Enhancing the performance of calcium sulfoaluminate blended cements with shrinkage reducing admixture or lightweight sand. *Cem. Concr. Comp.* **87**, 29-43 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.001>

time, and then prolonged it. The FA could inhibit the volume shrinkage of the specimen at a later stage. When the amount of FA was 10%, the flowability increased by 9.6 %, and the initial and final setting times were shortened by 23.4 % and 12.2 %, respectively.

2. With the increase of FA content, the compressive strength of cement slurry increased and then decreased at the early stage of hydration. At the middle stage of hydration, the compressive strength decreased with the increase of FA content. At the late stage of hydration, the compressive strength gradually exceeded the blank group due to the micro-aggregate effect of FA. The compressive strength was highest when the FA addition was 10 %, and the compressive strength increased by 21.4 % and 10.2 % at 2 h and 28 d, respectively.
3. The hydration heat, XRD, TG-DTG, SEM, and MIP tests show that the appropriate amount of FA can play a certain dilution effect at the early stage of hydration, improved the effective water-ash ratio, and promoted the hydration of C₃S. The nucleation effect of FA provides a precipitation surface for Ca(OH)₂ and C-S-H phase, which plays a role in spreading the hydration products, accelerating the hydration reaction rate and generating more AFt, thus improving its compressive strength. At the later stage of hydration, the micro-aggregate effect of FA made the unhydrated particles cut the large pores in the cement pores into small unconnected pores, thus improving the overall compactness of the slurry. However, the excessive amount of FA will reduce the generation of hydration products and delay the hydration reaction, resulting in the loose microstructure of the cementitious system and an increase in the proportion of large pores, resulting in a decrease in compressive strength. Therefore, the optimal amount of FA is around 10%.
4. In conclusion, the incorporation of FA improves the flowability of the cementitious system, and the setting time becomes controllable. It can effectively suppress the later volume shrinkage and reduce the destructive expansion. At the same time, the incorporation of FA improved the overall compactness of the cementitious system and makes the later strength increase, which further promotes its application in the field of rapid repair engineering.

Acknowledgements

This work was funded by the National Natural Science Foundation of China [52108208, U1905216], the National Key R&D Program Intergovernmental International Science and Technology Innovation Cooperation Project [2018YFE0107300], the fellowship of the China Postdoctoral Science Foundation [2020M682290], the science and technology project of Henan Province [211110231400, 212102310559, 212102310564, 222300420167, 22A430022], the Opening Project of State Key Laboratory of Green Building Materials [2021GBM06], the Henan Outstanding Foreign Scientists' Workroom [GZS2021003], the doctor foundation of Henan

4. S. Nie, Q. Zhang, M. Lan, J. Zhou, M. Xu, H. Li, J. Wang, Fundamental design of low-carbon ordinary Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite blended system. *Cem. Concr. Comp.* **139**, 105053 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105053>
5. B. Zhang, J. Kang, J. Li, J. Liang, J. Wang, Evaluation of interface rapid bond strength between normal concrete and ternary system fast setting and rapid hardening self-compacting concrete. *Constr. Build. Mater.* **347**, 128515 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128515>
6. H. Feng, S. Nie, A. Guo, L. Lv, J. Yu, Evaluation on the performance of magnesium phosphate cement-based engineered cementitious composites (MPC-ECC) with blended fly ash/silica fume. *Constr. Build. Mater.* **341**, 127861 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127861>
7. L.F. Jochem, C.A. Casagrande, M.B. Bizinotto, D. Aponte, J.C. Rocha, Study of the solidification/stabilization process in a mortar with lightweight aggregate or recycled aggregate. *J. Clean. Prod.* **326**, 129415 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129415>
8. A. Singh, P.K. Mehta, R. Kumar, Strength and microstructure analysis of sustainable self-compacting concrete with fly ash, silica fume, and recycled minerals. *Mater. Today Proc.* **78**, 86-98 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.282>
9. Z. Kubba, G. Fahim Huseien, A.R.M. Sam, K.W. Shah, M.A. Asaad, M. Ismail, M.M. Tahir, J. Mirza, Impact of curing temperatures and alkaline activators on compressive strength and porosity of ternary blended geopolymer mortars, *Case Stud. Constr. Mater.* **9**, e00205 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00205>
10. A. Faheem, S.A. Rizwan, T.A. Bier, Properties of self-compacting mortars using blends of limestone powder, fly ash, and zeolite powder, *Construction and Building Materials* **286**, 122788 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122788>
11. N. Khalil, G. Aouad, K. El Cheikh, S. Rémond, Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars. *Constr. Build. Mater.* **157**, 382-391 (2017) 382-391. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.109>
12. W. Shen, L. Cao, Q. Li, W. Zhang, G. Wang, C. Li, Quantifying CO₂ emissions from China's cement industry. *Renew. Sust. Ener. Rev.* **50**, 1004-1012 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.031>
13. C. Feng, B. Cui, Y. Huang, H. Guo, W. Zhang, J. Zhu, Enhancement technologies of recycled aggregate – Enhancement mechanism, influencing factors, improvement effects, technical difficulties, life cycle assessment. *Constr. Build. Mater.* **317**, 126168 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126168>
14. A. Rungchet, C.S. Poon, P. Chindapasirt, K. Pimraksa, Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash. *Cem. Concr. Comp.* **83**, 10-19 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013>
15. D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia, H. Jia, R. Zeng, Y. Wu, L. Lao, A quantitative study on physical and chemical effects of limestone powder on properties of cement pastes. *Constr. Build. Mater.* **204**, 58-69 (2019) 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.154>
16. D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia, Z. Shi, H. Jia, Z. Ou, A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. *Constr. Build. Mater.* **181**, 659-672 (2018) 659-672. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>
17. L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, C.J. Müller, Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* **26**(1), 619-627 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.065>
18. L.H.J. Martin, F. Winnefeld, C.J. Müller, B. Lothenbach, Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cem. Concr. Comp.* **62**, 204-211 (2015) 204-211. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.07.005>

Polytechnic University [B2020-11], and the Fundamental Research Funds for the Universities of Henan Province [NSFRF220302].

Conflict of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

19. X. Cai, D. Yang, D. Zhang, J. Cui, W. Wang, L. Liu, Development of high-early-strength low-carbon engineered cementitious composites with calcium sulfoaluminate cement incorporating high-volume fly ash. *Case Stud. Constr. Mater.* **18**, e01959 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01959>
20. H. Li, Y. Liu, K. Yang, C. Liu, X. Guan, S. Liu, G. Jing, Effects of synthetic CSH-tartaric acid nanocomposites on the properties of ordinary Portland cement. *Cem. Concr. Comp.* **129**, 104466 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104466>
21. B. Ma, X. Li, X. Shen, Y. Mao, H. Huang, Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* **52**, 261-266 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.099>
22. A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Zajac, Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. *Cem. Concr. Comp.* **55**, 374-382 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001>
23. P. Chaunsali, P. Mondal, Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion. *Cem. Concr. Res.* **80**, 10-20 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.003>
24. Z. He, H. Yang, S. Hu, M. Liu, Hydration mechanism of silica fume-sulphoaluminate cement. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* **28**(6) (2013) 1128-1133.
25. [25] Y. Zhu, B. Ma, X. Li, D. Hu, Ultra high early strength self-compacting mortar based on sulfoaluminate cement and silica fume, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* **28**, 973-979 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11595-013-0803-5>
26. D. Gao, Y. Meng, L. Yang, J. Tang, M. Lv, Effect of ground granulated blast furnace slag on the properties of calcium sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* **227**, 116665 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.046>
27. Y. Shen, S. Liu, Y. Wang, P. Shen, D. Xuan, X. Guan, C. Shi, Hydration-hardening properties of low-clinker composite cement incorporating carbonated waste sintering red mud and metakaolin. *Constr. Build. Mater.* **354**, 129171 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129171>
28. S. Liu, Y. Shen, Y. Wang, P. Shen, D. Xuan, X. Guan, C. Shi, Upcycling sintering red mud waste for novel superfine composite mineral admixture and CO₂ sequestration. *Cem. Concr. Comp.* **129**, 104497 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104497>
29. N. Wang, X. Sun, Q. Zhao, Y. Yang, P. Wang, Leachability and adverse effects of coal fly ash: A review. *J. Hazard. Mater.* **396**, 122725 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122725>
30. W.C. Wang, Effects of fly ash and lithium compounds on the water-soluble alkali and lithium content of cement specimens. *Constr. Build. Mater.* **50**, 727-735 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.024>
31. W.-T. Kuo, C.-C. Liu, J.-Y. Wang, Evaluation of the sulfate resistance of fly ash and slag concrete by using modified ACMT. *Constr. Build. Mater.* **49**, 40-45 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.003>
32. S. Kandasamy, M.H. Shehata, Durability of ternary blends containing high calcium fly ash and slag against sodium sulphate attack. *Constr. Build. Mater.* **53**, 267-272 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.080>
33. L. Jin, M. Chen, Y. Wang, Y. Peng, Q. Yao, J. Ding, B. Ma, S. Lu, Utilization of mechanochemically pretreated municipal solid waste incineration fly ash for supplementary cementitious material. *J. Environ. Chem. Eng.* **11**(1), 109112 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109112>
34. D. Zheng, D. Wang, H. Cui, X. Chen, Hydration characteristics of cement with high volume circulating fluidized bed fly ash. *Constr. Build. Mater.* **380**, 131310 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131310>
35. X. Han, J. Feng, B. Wang, Relationship between fractal feature and compressive strength of fly ash-cement composite cementitious materials. *Cem. Concr. Comp.* **139**, 105052 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105052>
36. P. He, J. Yu, L. Xue, X. Han, Influence of ion chelator on pore structure, water transport and crack-healing properties of cement pastes incorporating high-volume fly ash and blast-furnace slag. *J. Build. Eng.* **55**, 104696 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104696>
37. X. Ma, T. He, Y. Xu, Y. Da, H. Wang, R. Yang, Properties of composite sintered modified fluidized bed incineration fly ash as cement admixture. *Constr. Build. Mater.* **378**, 131210 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131210>
38. Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, P. Dangla, Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. *Cem. Concr. Res.* **42**(1) 194-204 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.012>
39. S.K. Behera, D.P. Mishra, P. Singh, K. Mishra, S.K. Mandal, C.N. Ghosh, R. Kumar, P.K. Mandal, Utilization of mill tailings, fly ash and slag as mine paste backfill material: Review and future perspective. *Constr. Build. Mater.* **309**, 125120 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125120>
40. D. Ndahirwa, H. Zmamou, H. Lenormand, N. Leblanc, The role of supplementary cementitious materials in hydration, durability and shrinkage of cement-based materials, their environmental and economic benefits: A review. *Clean. Mater.* **5**, 100123 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100123>
41. P.C.R.A. Abrão, F.A. Cardoso, V.M. John, Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. *Constr. Build. Mater.* **247**, 118546 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118546>
42. J. Wang, H. Dong, PVA fiber-reinforced ultrafine fly ash concrete: Engineering properties, resistance to chloride ion penetration, and microstructure. *J. Build. Eng.* **66**, 105858 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.105858>
43. L.H.J. Martin, F. Winnefeld, E. Tschopp, C.J. Müller, B. Lothenbach, Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cem. Concr. Res.* **95**, 152-163 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.030>
44. F. Deschner, F. Winnefeld, B. Lothenbach, S. Seufert, P. Schwesig, S. Dittich, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cem. Concr. Res.* **42**(10), 1389-1400 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>
45. K. Chalah, M.h. Mahdad, A. Benmounah, R. Kheribet, A. Akouche, Effect of silica fume on cement rheology properties in presence of superplasticisers. *Mater. Today Proc.* **58**, 1246-1250 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.006>
46. L. Xu, P. Wang, G. Zhang, Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. *Constr. Build. Mater.* **31**, 347-352 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.078>
47. G.Y. Koga, B. Albert, R.P. Nogueira, On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. *Cem. Concr. Res.* **137**, 106215 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106215>
48. P. Wang, L. Xu, Hydration properties of portland cement plus calcium aluminate cement at 0-20°C. *Proc. Eng.* **27**, 253-260 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.451>
49. L. Li, J. Yang, H. Li, Y. Du, Insights into the microstructure evolution of slag, fly ash and condensed silica fume in blended cement paste. *Constr. Build. Mater.* **309**, 125044 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125044>
50. Y. Wang, J. Jia, Q. Cao, X. Gao, Effect of calcium formate on the compressive strength, and hydration process of cement composite con-

- taining fly ash and slag. *J. Build. Eng.* **50**, 104133 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104133>
51. S. Liu, Y. Shen, Y. Wang, H. He, S. Luo, C. Huang, Synergistic use of sodium bicarbonate and aluminum sulfate to enhance the hydration and hardening properties of Portland cement paste. *Constr. Build. Mater.* **299**, 124248 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124248>
52. Y. Teng, S. Liu, Z. Zhang, J. Xue, X. Guan, Effect of triethanolamine on the chloride binding capacity of cement paste with a high volume of fly ash. *Constr. Build. Mater.* **315**, 125612 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125612>
53. C.W. Hargis, A.P. Kirchheim, P.J.M. Monteiro, E.M. Gartner, Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite,) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cem. Concr. Res.* **48**, 105-115 (2013) 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.001>
54. R. Trauchessec, J.M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, *Cem. Concr. Comp.* **56**, 106-114 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>
55. Z. Sun, X. Tan, W. Chen, R. Mu, Chemical shrinkage of ferrite-rich calcium sulfoaluminate clinkers with varied gypsum contents. *Constr. Build. Mater.* **357**, 128729 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128729>
56. E. Khankhaje, T. Kim, H. Jang, C.-S. Kim, J. Kim, M. Rafieizonooz, Properties of pervious concrete incorporating fly ash as partial replacement of cement: A review. *Develop. Built Environ.* **14**, 100130 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100130>
57. Y. Kocak, S. Nas, The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements. *Constr. Build. Mater.* **73**, 25-32 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.048>
58. O. Linderöth, P. Johansson, L. Wadsö, Development of pore structure, moisture sorption and transport properties in fly ash blended cement-based materials. *Constr. Build. Mater.* **261**, 120007 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120007>
59. X.-Y. Wang, Effect of fly ash on properties evolution of cement based materials. *Constr. Build. Mater.* **69**, 32-40 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120007>
60. Z. Yu, G. Ye, The pore structure of cement paste blended with fly ash. *Constr. Build. Mater.* **45**, 30-35 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.012>