



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์

โดย

ศ.ดร. ปริญญ์ จินดาประเสริฐ และคณะ

30 สิงหาคม 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และอีโพอลิเมอร์

โดย

ศ.ดร.ปริญญา จินดาประเสริฐ	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
รศ. ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ศ.ดร.สันติ แม้นศิริ	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ผศ.ดร.อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์	มหาวิทยาลัยบูรพา
ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ สิ้นศิริ	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ผศ.ดร.เกศรินทร์ พิมรักษา	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ผศ.ดร.สำเริง รักซ้อน	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
ผศ.ดร.วันชัย สะตะ	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ.ดร.อานนท์ ชัยพานิช	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ผศ.ดร.สุปรีย์ พินิจสุนทร	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ดร.ธีรพนธ์ เข้มวงษ์	National Metal and Materials Technology Center (MTEC)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานฉบับนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับอนาคตอุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้างของประเทศไทย กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์เป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานมากและปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงมาก การผลิตปูนซีเมนต์ 1 ตันปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกือบ 1 ตัน การใช้ปูนซีเมนต์ผสมสารปอซโซลานสามารถลดการใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ลงได้ วัสดุปอซโซลานเป็นวัสดุที่มีซิลิกาและอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก งานวิจัยนี้ได้ศึกษา เถ้าลอย, เถ้าก้นเตา, ดินขาวเผา, เถ้าแกลบ, เถ้าแกลบ-เปลือกไม้, เถ้าปาล์มน้ำมัน, และเถ้าชานอ้อย การลดปริมาณปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และแทนที่ด้วยสารปอซโซลานทำให้ปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในส่วนผสมลดลง ส่งผลให้คอนกรีตมีความทนทานขึ้น การต้านทานการซึมผ่านของคลอไรด์, การต้านทานการทำลายของสารซัลเฟต, และความสามารถในการป้องกันการเกิดสนิมของเหล็กเสริมดีขึ้น ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุซีเมนต์ชนิดใหม่คือจีโอโพลิเมอร์ โดยใช้วัตถุดิบที่มีในประเทศ ได้แก่ เถ้าลอยแคลเซียมสูง ในการผสมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงและสารโซเดียมซิลิเกตเป็นของเหลว ซึ่งพบว่าจีโอโพลิเมอร์เถ้าลอยแคลเซียมสูงมีสมบัติทางกลที่ดี ให้กำลังรับแรงสูง การหดตัวต่ำ มีความทนต่อการทำลายของสารซัลเฟตและกรด ได้ใช้วัสดุไมโครซิลิกา, นาโนซิลิกา, ซิงค์ออกไซด์, โทเทเนียมออกไซด์ และสารประกอบอื่นผสมเข้ากับสารเชื่อมประสาน ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าการผสมออกไซด์เหล่านี้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็กของสารซีเมนต์แต่มีผลกระทบต่อสมบัติทางกลอยู่บ้าง ผลที่ได้จากการวิจัยสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์และใช้ในการพัฒนาอุตสาหกรรมก่อสร้างที่ยั่งยืนในประเทศไทย

คำหลัก: ปูนซีเมนต์, จีโอโพลิเมอร์, คาร์บอนไดออกไซด์, สารปอซโซลาน, ซิลิกา, อะลูมินา, เถ้าลอย, เถ้าก้นเตา, ดินขาวเผา, เถ้าแกลบ, เถ้าแกลบ-เปลือกไม้, เถ้าปาล์มน้ำมัน, เถ้าชานอ้อย, ความทนทาน, การซึมผ่านของคลอไรด์, การทำลายจากซัลเฟต, การเกิดสนิมของเหล็ก, แคลเซียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมซิลิเกต, ไมโครซิลิกา, นาโนซิลิกา, ซิงค์ออกไซด์, โทเทเนียมออกไซด์, การกัดกร่อนของกรด

Abstract

The development of blended cement and geopolymer is very important to the future of construction industry of Thailand. The process of manufacturing of Portland cement uses a large amount of energy and emits huge quantity of carbon dioxide. In making 1 ton of Portland cement, almost 1 ton of carbon dioxide is released. The use of blended Portland pozzolana cement can reduce the use of Portland cement. Pozzolans are materials containing silica and alumina as major oxides. In this research, fly ash bottom ash, calcined kaolin, rice husk ash, rice husk-bark ash, palm oil fuel ash, and bagasse ash were studied. The partial replacement of Portland cement with these pozzolans reduced calcium hydroxide in the mixture and resulted in the improvement of concrete durability. The resistance to chloride penetration, resistance to sulfate attack, and resistance to corrosion of steel reinforcement were improved. The research and development of new binder called ‘geopolymer’ was undertaken. The source material available in Thailand was high calcium fly ash. Sodium hydroxide and sodium silicate were used as liquid for the mix. The results indicated that high calcium geopolymer gave good mechanical properties with high compressive strength, low shrinkage, and good resistances to sulfate and acid attack. Microsilica, nanosilica, zinc oxide, titanium oxide, and other composite oxides were incorporated into the binder system. The results showed that the incorporation of these oxides improved the electrical and magnetic properties of the cement composites but with some effects on the mechanical properties of the binder. The results obtained from this research can be used as important basic information for the utilization and development of the sustainable construction material industry in Thailand.

Key words: cement, geopolymer, carbon dioxide, pozzolans, silica, alumina, fly ash, bottom ash, calcined kaolin, rice husk ash, rice husk-bark ash, palm oil fuel ash, bagasse ash, durability, chloride penetration, sulfate attack, steel corrosion, calcium hydroxide, sodium hydroxide, sodium silicate, microsilica, nanosilica, zinc oxide, titanium oxide, acid attack

Executive summary

This research, Development of Portland cement and geopolymer composite material, was funded by the Thailand Research Fund (TRF) under the TRF Senior Research Scholar Contract No. RTA5480004. The project period is three years, 31 August 2011 – 30 August 2014, with the total budget of 7.5 million baht. The project was led by Professor Dr. Prinya Chindaprasirt, Department of Civil Engineering, Khon Kaen University with the support from 11 other researchers; two from Suranaree University of Technology, one from Burapha University, one from Rajamangala University of Technology Phra Nakhon, two from Chiang Mai University, one from MTEC and four from Khon Kaen University. The expertise covers both engineering and science including civil engineering, physics, material science, and industrial chemistry.

The project studied the use of blended Portland pozzolana cements. Fly ash, bottom ash, calcined kaolin, rice husk ash, rice husk-bark ash, palm oil fuel ash, and bagasse ash were studied. The partial replacement of Portland cement with these pozzolans reduced calcium hydroxide in the mixture and resulted in the improvement of resistance to chloride penetration, resistance to sulfate attack, and resistance to corrosion of steel reinforcement. New binder ‘high calcium fly ash geopolymer’ was also developed with high compressive strength, low shrinkage, and good durability. The project also studied the incorporation of microsilica, nanosilica, zinc oxide, titanium oxide and composite oxides incorporated to the binder system. The results showed that the incorporation of these compounds improved the electrical and magnetic properties of the cement composites but with some effects on the mechanical properties of the binder.

The project output is significant and can be summarized as follows:

1. A total of 45 papers were published in the international peer-reviewed journal with impact factor of 0.362-3.398 (IF 2013).
2. The number of researchers in this project was twelve including the project leader. Three master degree and three Ph.D. students obtained their degrees with the help with this project funding. The cooperation among the researchers in Thailand was very good. In addition, the project also enabled the linkages with foreign experts. The collaborations were between our researchers and students with researchers overseas from CSIRO, Melbourne, School of Arts and Sciences (NSW), Mie University and Curtin University.
3. The seminars organized at the end of the year during the project implementation were very helpful in getting the researchers to consult and to have discussions with the other interested parties.

4. A book entitled ‘Cement and Geopolymer Composite Materials’ was published as a result of the research of this project. It was distributed to all research and academic institutions in Thailand. It will serve as an important handbook on this subject.

It can be concluded that the results obtained from this research and the output can be used as important information for the utilization and development of the sustainable construction material industry in Thailand.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์” สามารถดำเนินการจนสำเร็จได้ด้วยดีตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์และสนับสนุนจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ซึ่งคณะผู้ทำวิจัย

ขอขอบคุณ บุคคลต่างๆ ที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับงานวิจัยและข้อมูลผลงานวิจัย อันได้แก่ ผู้ช่วยวิทยานิพนธ์ นักศึกษา เจ้าหน้าที่ของภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นและสถาบันอื่นๆ ที่ร่วมวิจัยสังกัดอยู่

ขอขอบคุณศูนย์วิจัยและพัฒนา โครงสร้างพื้นฐานอย่างยั่งยืน และภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งหัวหน้าโครงการสังกัดในการสนับสนุนการดำเนินงานตลอดจนเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยตั้งแต่ต้นจนเสร็จสิ้นโครงการ

การดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้จะไม่สามารถดำเนินการได้ หากขาดการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ภายใต้โครงการเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ประจำปี พ.ศ. 2554 (RTA5480004) ซึ่งคณะผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
Executive summary	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
บทที่ 1 การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ความสำคัญของโครงการ	1
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.4 ขอบเขตของโครงการ	2
1.5 เนื้อหาของรายงาน	2
บทที่ 2 การดำเนินงานโครงการ	4
2.1 การพัฒนาเครื่องมือสำหรับงานวิจัยที่ยั่งยืน	4
2.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของวัสดุ	4
2.3 การทดสอบสมบัติของวัสดุผสมปูนซีเมนต์	4
2.4 การทดสอบสมบัติของจีโอโพลิเมอร์	5
2.5 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าและฟิสิกส์	5
บทที่ 3 OUTPUT ที่ได้จากโครงการ	6
3.1 ผลงานวิจัยโดยรวม	6
3.2 ผลงาน	7
บทที่ 4 สรุปผลการศึกษาวิจัย	16
ภาคผนวก ก. การตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	17
ภาคผนวก ข. การสร้างเครือข่ายงานวิจัยกับต่างประเทศ	23
ภาคผนวก ค. การจัดประชุมวิชาการ	25
ภาคผนวก ง. รางวัลที่ได้รับและการเชิดชูเกียรติ	30
ภาคผนวก จ. สำนวนบทความฉบับเต็ม	32

บทที่ 1

วัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์

1.1 บทนำ

ตามที่ทางสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ได้สนับสนุนให้นายปริญญา จินดาประเสริฐ เป็นหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุนวิจัยเรื่อง “การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์” ตามสัญญาเลขที่ RTA5480004 โดยเริ่มโครงการตั้งแต่วันที่ 31 สิงหาคม 2554 เป็นต้นไปเป็นระยะเวลา 3 ปี คณะดำเนินการวิจัยขอเสนอรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ ซึ่งเป็นผลการดำเนินงาน ตั้งแต่วันที่ 31 สิงหาคม 2554 ถึง 30 สิงหาคม 2557

1.2 ความสำคัญของโครงการ

วัสดุก่อสร้างที่ใช้มากสุดในงานก่อสร้าง คือ ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์และคอนกรีต โดยใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เป็นวัสดุประสานหลัก การศึกษาและพัฒนาสมบัติของปูนซีเมนต์และคอนกรีตให้ดีขึ้นและเหมาะสมกับการใช้งานจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง นอกจากนี้การลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากอุตสาหกรรมนี้เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการใช้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์และคอนกรีตในอนาคต การใช้วัสดุปอชโซลานแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์บางส่วนในการผลิตคอนกรีต และการใช้วัสดุประสานชนิดอื่นที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมทดแทนการใช้ปูนซีเมนต์ จึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง

วัสดุปอชโซลาน คือวัสดุที่มีซิลิกาหรืออะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก และสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน ทำให้ได้สารประกอบที่มีสมบัติในการยึดประสาน และได้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์และคอนกรีตที่มีสมบัติทางกลดีขึ้นได้ วัสดุปอชโซลานที่สำคัญได้แก่ เถ้าลอย (Fly ash) ซึ่งมีการนำมาใช้งานอุตสาหกรรมคอนกรีตอย่างแพร่หลาย นอกจากนี้ยังมี เถ้าก้นเตา ดินขาวเผา เถ้าแกลบ (หรือเถ้าแกลบ-เปลือกไม้) เถ้าปาล์มน้ำมันและเถ้าขานอ้อย วัสดุปอชโซลานเหล่านี้นับวันจะมีความสำคัญมากขึ้น

วัสดุประสานอื่นที่เริ่มมีการวิจัยกันมากขึ้น ได้แก่ จีโอโพลิเมอร์ เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารที่มีซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) กับสารละลาย ซึ่งอาจเป็นด่างความเข้มข้นสูงหรือเกลือ ที่นิยมใช้กันเป็นด่างความเข้มข้นสูงและสารซิลิเกต ปฏิกิริยาของจีโอโพลิเมอร์แตกต่างจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ แต่มีสมบัติเป็นวัสดุประสานที่ดี มีสมบัติทางกลและความทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมีดีกว่าวัสดุประสานจากปูนซีเมนต์

นอกจากนี้การใช้วัสดุอนุภาคระดับไมโครและนาโนเมตรเป็นวัสดุผสมเพิ่มเช่น ไมโครซิลิกา นาโนซิลิกา และเส้นใยนาโนคาร์บอน สามารถปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุเชื่อมประสานให้มีสมบัติดีขึ้น เช่นทำปฏิกิริยาเคมีได้เร็วขึ้น มีความแข็งแรงมากขึ้น ทำให้สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และ

สมบัติอื่น เปลี่ยนไป โดยผลิตภัณฑ์ซีเมนต์และคอนกรีตในอนาคตต้องมีประสิทธิภาพสูง ฉลาด ใช้งานได้หลายรูปแบบ มีความสามารถตอบสนองเป็นพิเศษ หรือมีความสามารถพิเศษ

โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาในการนำเถ้าถ่านหิน ดินขาวเผา และเถ้าชนิดอื่นมาเป็นวัสดุปอชโซลานสำหรับแทนที่ปูนซีเมนต์บางส่วนในงานคอนกรีต และใช้เป็นวัสดุหลักในการผลิตจีโอโพลิเมอร์ นอกจากนี้ยังใช้วัสดุผสมเพิ่มที่เป็นวัสดุไมโครและนาโน เพื่อให้สารซีเมนต์มีสมบัติทางกล ทางฟิสิกส์ และทางไฟฟ้าที่ต้องการ ทั้งนี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คอนกรีตที่มีความทนทาน ใช้งานได้หลากหลาย ผลที่ได้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์สำหรับอุตสาหกรรมก่อสร้างในอนาคต

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) ศึกษาและพัฒนาเถ้าลอย เถ้าถ่านหินเผา และ เถ้าจากโรงงานอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม อื่นๆเพื่อใช้เป็นวัสดุปอชโซลาน
- 2) พัฒนาสารซีเมนต์ผสมสารปอชโซลานและจีโอ โพลิเมอร์ที่มีสมบัติทางวิศวกรรมที่ดี
- 3) ศึกษาการใช้วัสดุไมโครและนาโนในการปรับปรุงสมบัติทางวิศวกรรมทางฟิสิกส์ และทางไฟฟ้าของสารซีเมนต์และสารจีโอ โพลิเมอร์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คอนกรีตฉลาดที่มีความทนทานและใช้งานได้หลากหลาย

1.4 ขอบเขตของโครงการ

วัสดุปอชโซลานที่ศึกษาได้แก่ เถ้าลอย เถ้าถ่านหินเผา เถ้าแกลบ เถ้าแกลบเปลือกไม้ เถ้าปาล์ม น้ำมัน และเถ้าขานอ้อย ได้ศึกษาสารซีเมนต์ผสมสารปอชโซลานดังกล่าว ส่วนวัสดุประสานอื่นที่ได้ศึกษาวิจัยได้แก่จีโอโพลิเมอร์ที่ทำจากเถ้าลอยแคลเซียมสูงและเถ้าหนักเป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีเถ้าแกลบ ดินขาวเผา และไมโครซิลิกาเป็นสารผสมเพิ่ม และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และ โซเดียมซิลิเกตเป็นตัวทำละลาย นอกจากนี้ได้ศึกษาการใช้วัสดุอนุภาคระดับไมโครและนาโนเมตร ได้แก่ ไมโครซิลิกา นาโนซิลิกานาโนอะลูมินา ซิงค์ออกไซด์ และนาโนไทเทเนียมออกไซด์เป็นวัสดุผสมเพิ่มเพื่อปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุเชื่อมประสานให้มีสมบัติดีขึ้น

1.5 เนื้อหาของรายงาน

รายงานฉบับนี้ประกอบด้วย 4 บทและภาคผนวก โดยบทที่ 1 กล่าวถึง สังเขปของโครงการวิจัยการพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ ส่วนบทที่ 2 กล่าวถึงการดำเนินงานโครงการ บทที่ 3 เป็น OUPUT ที่ได้จากโครงการ แสดงผลงานที่ได้เปรียบเทียบกับผลที่คาดว่าจะได้เมื่อเริ่มต้นโครงการ โดยแสดงในรูปตารางและมีรายละเอียดด้านท้ายบท และนำเสนอในรูปแบบของการเผยแพร่ผลงานในรูปแบบบทความที่ได้จากโครงการ และบทที่ 4 เป็นบทสรุป

ภาคผนวกมี 4 ภาคผนวก ภาคผนวก ก. แสดงผลงานการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ส่วนภาคผนวก ข. แสดงรายการสร้างเครือข่ายเชื่อมโยงงานวิจัยกับต่างประเทศ ภาคผนวก ค. แสดงการจัด

ประชุมวิชาการ ภาคผนวก ง. แสดงรางวัลที่ได้รับและการเชิดชูเกียรติ และภาคผนวก จ. แสดงสำเนาบทความฉบับเต็ม

บทที่ 2

การดำเนินงานโครงการ

2.1 การพัฒนาเครื่องมือสำหรับงานวิจัยที่ยั่งยืน

ได้พัฒนาเครื่องมือสำหรับงานวิจัยด้านนี้ เช่น เครื่องมือวัดการซึมผ่านได้ของน้ำของคอนกรีตพูน เครื่องมือวัดการกัดสีที่ผิวของวัสดุซีเมนต์, เครื่องอัดขึ้นรูปชิ้นงานขนาดเล็กสำหรับการศึกษาด้านไฟฟ้าและฟิสิกส์ของวัสดุเชื่อมประสานผสมวัสดุนาโน, เครื่องมือทดสอบการนำความร้อน และเครื่องทดสอบการส่งผ่านเสียง การพัฒนาเครื่องมือเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญของการวิจัยเนื่องจากงานวิจัยมีห้องปฏิบัติการวิจัยที่ร่วมวิจัยอยู่หลายที่ ดังนั้นการพัฒนาเครื่องมือในการวิจัยที่มีราคาไม่แพง แต่มีความแม่นยำและสามารถทำงานวิจัยได้ จะช่วยให้ห้องปฏิบัติการต่างๆ สามารถรองรับการวิจัยได้หลากหลายและมากขึ้น และเป็น การเตรียมความพร้อมเพื่อที่จะให้ห้องปฏิบัติการนั้นสามารถปรับตัว ทำงานได้ดีและอยู่ได้อย่างยั่งยืน

นอกจากนี้ยังได้เตรียมความพร้อมในการใช้เครื่องมือที่มีขีดความสามารถสูงเพื่อศึกษาในระดับไมโคร และนาโนเนื่องจากทางมหาวิทยาลัยขอนแก่นได้ลงทุนพัฒนา Beam line ของเครื่อง Synchrotron ซึ่งจะเพิ่มขีดความสามารถในการวิจัยในระดับลึกต่อไป

2.2 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของวัสดุ

ได้ทำการทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ของวัสดุซีเมนต์ที่ใช้ในโครงการนี้ คือ ปูนซีเมนต์ วัสดุปอชโซลาน และวัสดุไมโครและนาโน วัสดุปอชโซลาน ได้แก่ แก้วลอย แก้วกันตา ซิลิกาฟูม ดินขาวเผา แก้วเคลือบ แก้วเคลือบ-เปลือกไม้ แก้วปาล์มน้ำมัน และแก้วชานอ้อย วัสดุไมโครและนาโน ได้แก่ ไมโครซิลิกา นาโนซิลิกา นาโนอะลูมินา ซิงค์ออกไซด์ นาโนไทเทเนียมออกไซด์ และได้ทำการทดสอบสมบัติของมวลรวม วัสดุก่อสร้างที่ใช้งานแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycling) และ เศษแก้วทั้งนี้เพื่อให้ได้ข้อมูลพื้นฐานที่พอเพียงสำหรับการวิจัย มีความจำเป็นที่จะต้องทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ของวัสดุอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากความแปรเปลี่ยนของวัสดุ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเบื้องต้นการทำวัสดุกราไฟท์ (Graphite) ที่สังเคราะห์ขึ้นเองจากเศษวัสดุทางการเกษตร คาดว่าจะสามารถนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติของสารซีเมนต์ในอนาคต

2.3 การทดสอบสมบัติของวัสดุผสมปูนซีเมนต์

ได้วิจัยปูนซีเมนต์ผสมสารปอชโซลานและคอนกรีต ใช้เถ้าถ่านหินและสารปอชโซลานประเภทอื่น โดยเฉพาะสิ่งที่ยังไม่ได้นำมาใช้ประโยชน์ เช่น แก้วเคลือบ แก้วหนัก แก้วชีวมวลอื่น โดยนำมาทดแทนปูนซีเมนต์บางส่วน ได้ทดสอบสมบัติด้านต่างๆ เช่น การก่อตัว กำลังรับแรง ความทนทานในรูปของ ความทนทานต่อสารซัลเฟต ความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรด ความทนทานต่อการทำลายโดยคาร์บอนเนชั่น ทดลองการใช้สารปอชโซลานสองชนิดร่วมกัน ทดสอบอิทธิพลของความละเอียดของสารปอชโซลาน ได้ทดลองทำ

คอนกรีตที่ทำจากสารปอซโซลานและวัสดุนำกลับมาใช้ (Recycled materials) ได้ทดลองคอนกรีตพูนที่มีส่วนผสมของสารปอซโซลาน ได้ทดลองคอนกรีตเบาที่ผสมสารปอซโซลาน

2.4 การทดสอบสมบัติของจีโอโพลิเมอร์

ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุซีเมนต์ชนิดใหม่คือจีโอโพลิเมอร์ โดยใช้วัตถุดิบที่มีในประเทศ ได้แก่ เถ้าลอยแคลเซียมสูง ในการผสมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงและสารโซเดียมซิลิเกตเป็นของเหลว ได้ทดสอบสมบัติทางกล กำลังรับแรง การหดตัว ความคงทนต่อการทำลายของสารซัลเฟตและกรด ได้ทดลองใช้เถ้าแกลบ และซิลิกาฟูมในการปรับปรุงสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ ศึกษาสมบัติของการยึดเกาะระหว่างเหล็กเสริมและจีโอโพลิเมอร์คอนกรีต ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเตรียมจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตพูน ศึกษาจีโอโพลิเมอร์ทำจากวัสดุนำกลับมาใช้ Recycled materials มีการพัฒนานำเถ้าเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมต่างๆ มาใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการเตรียมวัสดุจีโอโพลิเมอร์ มีการเติมสารผสมเพิ่ม เช่น ยิปซัม เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์

2.5 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าและฟิสิกส์

ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและฟิสิกส์ของวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ ได้ศึกษาผลของอนุภาคระดับนาโน เช่น นาโนซิลิกา และนาโนอะลูมินาที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ ได้ศึกษาสมบัติของวัสดุผสมนาโนและปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (Portland cement nano-material composites) และศึกษาเรื่องคอนกรีตที่ไม่ต้องทำความสะอาด เนื่องจากมีความสามารถในการทำความสะอาดให้ตัวเอง (Self cleaning) โดยใช้ไทเทเนียมออกไซด์ ได้ใช้วัสดุเชิงซ้อนออกไซด์และสารประกอบออกไซด์อื่นผสมเข้ากับสารเชื่อมประสาน

บทที่ 3

OUTPUT ที่ได้จากโครงการ

3.1 ผลงานวิจัยโดยรวม

ได้ทดสอบสมบัติของวัสดุผสมปูนซีเมนต์ การใช้ปูนซีเมนต์ผสมสารปอซโซลานสามารถลดการใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ลงได้ วัสดุปอซโซลานเป็นวัสดุที่มีซิลิกาและอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการลดปริมาณปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และแทนที่ด้วยสารปอซโซลาน จากการวิจัยพบว่าสมบัติของซีเมนต์และคอนกรีตมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโพรงในซีเมนต์เพสต์ การแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วยสารปอซโซลาน ทำให้ปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลดลง การใช้วัสดุปอซโซลานแทนที่ในปูนซีเมนต์บางส่วนที่เหมาะสมทำให้คอนกรีตมีกำลังดีขึ้น ลดการซึมผ่าน ลดปริมาตรและขนาดของโพรงในซีเมนต์เพสต์ ทำให้ความทนทานดีขึ้น การผสมวัสดุปอซโซลานละเอียดที่ได้จากการแยกขนาดทำให้ซีเมนต์เพสต์มีความสม่ำเสมอและแน่นขึ้น เนื่องจากอนุภาคของวัสดุปอซโซลานที่มีขนาดเล็กเมื่อกระจายตัวในเพสต์ ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลาง (Nucleation) กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยอุดช่องว่าง (Filling) ภายในเพสต์ทำให้เกิดปฏิกิริยาปอซโซลาน (Pozzolanic reaction) ได้ดีกว่าวัสดุปอซโซลานที่ไม่ได้แยกขนาด การใช้วัสดุปอซโซลานสองชนิดให้คอนกรีตที่มีกำลังอัดที่สูงและมีการต้านทานคลอไรด์ดี เมื่อเทียบกับการใช้วัสดุปอซโซลานชนิดเดียว เนื่องจากการประสานจุดเด่น (Synergy) ของวัสดุปอซโซลานทั้งสองชนิด

ได้ศึกษาและพัฒนาวัสดุซีเมนต์ชนิดใหม่คือจีโอโพลิเมอร์ โดยใช้วัตถุดิบที่มีในประเทศ ได้แก่ เถ้าลอยแคลเซียมสูง ในการผสมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงและสารโซเดียมซิลิเกตเป็นของเหลว ซึ่งพบว่าจีโอโพลิเมอร์เถ้าลอยแคลเซียมสูงมีสมบัติทางกลที่ดี ให้กำลังรับแรงสูง การหดตัวต่ำ มีความทนต่อการทำลายของสารซัลเฟตและกรด ได้ทดลองใช้เถ้าแกลบและซิลิกาฟูมในการปรับปรุงสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ ศึกษาสมบัติของการยึดเกาะระหว่างเหล็กเสริมและจีโอโพลิเมอร์คอนกรีต ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตพูน ศึกษาจีโอโพลิเมอร์ทำจากวัสดุนำกลับมาใช้ Recycled materials มีการพัฒนานำเถ้าเหลือจากอุตสาหกรรมต่างๆ มาใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการเตรียมวัสดุจีโอโพลิเมอร์ มีการเติมสารผสมเพิ่ม เช่น ยิปซัม เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ ทำให้ขณะนี้งานวิจัยด้านจีโอโพลิเมอร์ของกลุ่มนักวิจัยไทยมีการเผยแพร่ออกมาเป็นจำนวนมากอย่างต่อเนื่อง โดยถูกจัดให้อยู่ในระดับชั้นนำและเป็นที่ยอมรับในระดับนานาชาติ

ได้วิจัยวัสดุซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ให้มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้น โดยศึกษาการใช้วัสดุที่มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (วัสดุนาโน) มาเป็นวัสดุผสมเพิ่ม เช่น นาโนซิลิกา นาโนอะลูมินา และนาโนออกไซด์ วัสดุนาโนเหล่านี้สามารถปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุเชื่อมประสานให้มีสมบัติดีขึ้น เช่น ทำปฏิกิริยาเคมีได้เร็ว มีความแข็งแรง ทำให้สมบัติทางไฟฟ้า ทางแม่เหล็ก และทางแสงของวัสดุเชื่อม

ประสานเปลี่ยนจากเดิม และ สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ผลที่ได้จะใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานที่สำคัญสำหรับนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมก่อสร้างในอนาคต

นอกจากนี้โครงการยังได้สร้างนักวิจัยรุ่นใหม่และพัฒนาศักยภาพของนักวิจัย และห้องปฏิบัติการ เพื่อให้มีผลงานที่เป็นประโยชน์และมีขีดความสามารถทางการวิจัยที่ทัดเทียมกับต่างประเทศ ได้ช่วยวางรากฐานการวิจัยด้านซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ของไทยให้อยู่ในระดับนานาชาติ พื้นฐานการวิจัยด้านนี้เป็นเรื่องสำคัญสำหรับการพัฒนาวัสดุเชื่อมประสานและวัสดุก่อสร้างของไทย

3.2 ผลงาน

ผลที่ได้จากการดำเนินงานของโครงการวิจัยในช่วงของโครงการ พ.ศ. 2555 ถึง พ.ศ. 2557 เปรียบเทียบกับความคาดหวังที่วางไว้ในข้อเสนอโครงการในช่วงต้น มีรายละเอียดดังนี้

3.2.1 ผลงานที่ได้เปรียบเทียบกับแผน

ผลที่ได้จากโครงการเมื่อเปรียบเทียบกับความคาดหวังที่วางไว้ในข้อเสนอโครงการในช่วงต้น แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า ผลงานที่ได้สูงกว่าแผนประกอบด้วย จำนวนนักศึกษาจบปริญญาเอก, และจำนวนผลงานตีพิมพ์วารสารวิชาการระดับนานาชาติ ผลงานที่เป็นไปตามแผนประกอบไปด้วย จำนวนนักวิจัยที่สร้างจากโครงการทั้งสถาบันเดียวกันและจากต่างสถาบัน, จำนวนนักศึกษาจบปริญญาโท, จำนวนหนังสือที่มีการพิมพ์เผยแพร่ และการจัดงานประชุมสัมมนาวิชาการเพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัย ส่วนงานอื่นๆ ที่ไม่ได้กำหนดจำนวนแต่ได้ผลงานที่โดดเด่นคือ คือ การสร้างเครือข่ายงานวิจัย และผู้ร่วมวิจัยได้ตำแหน่งทางวิชาการเพิ่ม

3.2.2 บทความในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

จากการดำเนินงานโครงการวิจัยตามที่ได้แสดงไว้ในบทที่ 2 เมื่อได้ข้อมูลการวิจัยที่สำคัญและเป็นประโยชน์ จึงได้เขียนบทความที่จะลงตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ทั้งนี้เพื่อเป็นการยืนยันในความสำคัญของงานที่ได้ช่วยกันวิจัยออกมา รายละเอียดตามภาคผนวก ก. โดยผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี Impact Factor มีจำนวนทั้งหมด 45 บทความ โดยแบ่งเป็นบทความที่ได้รับการตีพิมพ์แล้ว 43 บทความ บทความที่รอเลขหน้า (in press) 1 บทความ และบทความที่ได้รับการพิสูจน์อักษร (galley proof) 1 บทความ โดยมีค่า Impact Factor (2013) ในช่วง 0.362-3.398 สามารถจัดหมวดหมู่เป็น ทางด้านวัสดุผสมปูนซีเมนต์ 14 บทความ ทางด้านจีโอโพลิเมอร์ 20 บทความ และ ทางด้านสมบัติไฟฟ้าและฟิสิกส์ 11 บทความ

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบผลงานกับความคาดหวังที่ได้วางแผนไว้

ลักษณะของผลงาน	แผน	ผลที่ได้	ผลประเมิน
1. จำนวนนักวิจัยที่สร้างจากโครงการ (คน)			
1.1 สถาบันเดียวกัน	4	4	ตรงตามแผน
1.2 ต่างสถาบัน	7	7	ตรงตามแผน
1.3 นักศึกษาจบปริญญาเอก	2	3	สูงกว่าแผน
1.4 นักศึกษาจบปริญญาโท	3	3	ตรงตามแผน
2. จำนวนผลงานตีพิมพ์วารสารวิชาการระดับนานาชาติ (บทความ)	16	45	สูงกว่าแผน
3. จำนวนหนังสือ (เล่ม)	1	1	ตรงตามแผน
4. อื่นๆ			
4.1 สร้างเครือข่ายงานวิจัย (สถาบัน)	ไม่ระบุ	6	ตรงตามแผน
4.2 การจัดประชุมวิชาการ (ครั้ง)	3	3	ตรงตามแผน
4.3 ผู้ร่วมวิจัยได้ตำแหน่งวิชาการเพิ่ม (คน)	ไม่ระบุ	5	ตรงตามแผน
ผลประเมินในภาพรวม	สูงกว่าแผน		

3.2.2.1 บทความด้านวัสดุผสมปูนซีเมนต์

ได้ตีพิมพ์บทความด้านวัสดุผสมปูนซีเมนต์ จำนวน 14 บทความ ดังนี้

1. Sata V., Khammathit P., Chindaprasirt P., Efficiency factor of high calcium Class F fly ash in concrete, Computers and Concrete, Vol. 8, Issue 5, 2011, pp. 583-595 (IF 0.936)
2. Napia C., Sinsiri T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P. Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland and zeolite as a binder, Waste Management, Vol. 32, Issue 7, 2012, pp. 1459-1467 (IF 2.485)
3. Homwuttiwong S., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P. Permeability and abrasion resistance of concretes containing high volume fine fly ash and palm oil fuel ash, Computers and Concrete, Vol. 10, No. 4, 2012, pp. 349-360, 2012 (IF 0.936)
4. Pimraksa K., Chindaprasirt P., Huanjit T., Tang C., Sato T., Cement mortars hybridized with zeolite and zeolite-like materials made of lignite bottom ash for heavy metal encapsulation, Journal of Cleaner Production, Vol. 41, 2013, pp. 31-41 IF 3.398)
5. Jitchaiyaphum K., Sinsiri T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., Cellular lightweight concrete containing high-calcium fly ash and natural zeolite, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 20(5), 2013, pp.462-471 (IF 0.483)

6. Posi P., Lertnimoolchai S., Sata V., Chindaprasirt P., Pressed lightweight concrete containing calcined diatomite aggregate, *Construction and Building Materials*, 47, 2013, pp. 896–901 (IF 2.293)
7. Rukzon S., Chindaprasirt P., Strength, porosity and chloride resistance of mortar using combination of two kinds of the pozzolanic materials, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20(8), 2013, pp. 808-814 (IF 0.438)
8. Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Chindaprasirt, P., Chaipanich, A. Thermogravimetry of ternary cement blends - Effect of different curing methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 2013, pp.1079–90 (IF 1.982)
9. Chindaprasirt P., Sinsiri T., Napia C., Jaturapitakkul C., Solidification of heavy metal sludge using cement, fly ash and silica fume, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 20, 2013, pp. 405-414 (IF 0.362)
10. Zaetang Y., Wongs A., Sata V., Chindaprasirt P., Use of lightweight aggregates in pervious concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 48, 2013, pp. 585–591 (IF 2.293)
11. Posi P., Teerachanwit C., Tanutong C., Limkamoltip S., Lertnimoolchai S., Sata V., Chindaprasirt P., Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block, *Materials and Design*, 52, 2013, pp.580-586 (IF 2.913)
12. Posi P., Lertnimoolchai S., Sata V., Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Lightweight calcined diatomite concrete, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 18 (5), 2014, pp. 1429-1435 (IF 0.383)
13. Chindaprasirt P., Hiziroglu S., Waisurasingha C., Kasemsiri P., Properties of wood flour/expanded polystyrene waste composites modified with diammonium phosphate flame retardant, *Polymer Composites*, in press (IF 1.482)
14. Chindaprasirt P., Sinsiri T., Kroehong W., Jaturapitakkul C., Role of filler effect and pozzolanic reaction of biomass ashes on hydrated phase and pore size distribution of blended cement paste, *Journal of Materials in Civil Engineering*, galley proof (IF 0.959)

3.2.2.2 บทความด้านจีโอโพลิเมอร์

ได้ตีพิมพ์บทความด้านจีโอโพลิเมอร์ จำนวน 20 บทความ ดังนี้

1. Sata V., Sathonsaowapak A., Chindaprasirt P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, Issue 5, 2012, pp. 700-708 (IF 2.523)

2. Chindaprasirt P., De Silva P., Sagoe-Crentsil K., Hanjitsuwan S. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash based geopolymer systems, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, Issue 12, 2012, pp. 4876-4883 (IF 2.163)
3. Vangchangyia S., Swatsitang E., Thongbai P., Pinitsoontorn S., Yamwong T., Maensiri S., Amornkitbamrung V., Chindaprasirt P. Very low loss tangent and high dielectric constant in pure-CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by a modified sol-gel process, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, Issue 5, 2012, pp. 1497-1500 (IF 2.107)
4. Boonserm K., Sata V., Pimraksa K., Chindaprasirt P. Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash using waste gypsum as additive, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 34, Issue 7, 2012, pp. 819-824 (IF 2.523)
5. Boonserm K., Sata V., Pimraksa K., Chindaprasirt P. Microstructure and strength of blended FBC-PCC fly ash geopolymer containing gypsum as additive, *ScienceAsia*, Vol.38, No.2, 2012, pp. 175-181 (IF 0.398)
6. Chindaprasirt P., Rattanasak U., Vongvoradit P., Jenjirapanya S. Thermal treatment and utilization of Al-rich waste in high calcium fly ash geopolymeric material, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 19, No. 2, 2012, pp. 872-878 (IF 0.483)
7. Chaimoon K., Pantura S., Homwuttiwong S., Wongkvanklom A., Chindaprasirt P., Factors affecting the workability and strength of high calcium fly ash geopolymer concrete, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2012,11(8), pp. 1821-1829 (IF 1.117)
8. Chotetanorm, C., Chindaprasirt, P., Sata, V., Rukzon, S., Sathonsaowaphak, A. High calcium bottom ash geopolymer: sorptivity, pore size, and resistance to sodium sulfate attack., *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 25, Issue 1, 2013, pp. 105–111 (IF 0.959)
9. Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Pangdaeng S., Sinsiri T., Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes containing cement as additive, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol.20, Number 2, 2013, pp. 214-220 (IF 0.483)
10. Sata V., Wongs A., Chindaprasirt P., Properties of pervious geopolymer concrete using recycled aggregates, *Construction and Building Materials*, 42, 2013, pp. 33–39 (IF 2.913)
11. Chindaprasirt P., Rattanasak U., Taebuanhuad, S., Role of microwave radiation on curing the fly ash geopolymer, *Advanced Powder Technology*, 24(3), 2013, pp.703–707 (IF 1.650)
12. Chindaprasirt P., Rattanasak U., Taebuanhuad S., Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer, *Materials and Structure*, 46 (3), 2013, pp. 375-381 (IF 1.184)

13. Chindaprasirt P., Thaiwitaroen S., Kaewpirom S., Rattanasak U., Controlling ettringite formation in FBC fly ash geopolymer concrete, *Cement and Concrete Composite*, 41, 2013, pp.24–28 (IF 2.523)
14. Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Sinsiri T., High calcium fly ash geopolymer containing diatomite as additive, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 20, 2013, pp. 310-318 (IF 0.362)
15. Pangdaeng S., Phoo-ngernkham T., Sata V., Chindaprasirt P., Influence of curing condition on the properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive, *Materials and Design*, 53, 2014, pp. 269-274 (IF 2.913)
16. Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Hanjitsuwan S., Hatanaka S., The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Materials and Design*, 2014, pp. 58-65 (IF 2.913)
17. Chindaprasirt P., Jenjirapanya S., Rattanasak U., Characterizations of FBC/PCC fly ash geopolymeric composites, *Construction and Building Materials*, 66, 2014, pp. 72-78 (IF 2.293)
18. Chindaprasirt P., Paisitsrisawat P., Rattanasak U., Strength and resistance to sulfate and sulfuric acid of ground fluidized bed combustion fly ash-silica fume alkali-activated composite, *Advanced Powder Technology*, 25(3) 2014, pp. 1087-1093 (IF 1.650)
19. Chindaprasirt P., Chalee W., Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site, *Construction and Building Materials*, 63, 2014, pp. 303-310 (IF 2.293)
20. Chindaprasirt P., Hanjitsuwan S., De Silva, P., Effect of high speed mixing on properties of high calcium fly ash geopolymer pastes. *Arabian Journal of Science and Engineering*, 2014, 39, pp. 6001–6007 (IF 0.385)

3.2.2.3 บทความด้านสมบัติไฟฟ้าและฟิสิกส์

ได้ตีพิมพ์บทความด้านสมบัติไฟฟ้าและฟิสิกส์จำนวน 11 บทความ ดังนี้

1. Chaipanich, A., Rianyai, R., Potong, R., Suriya, W., Jaitanong, N., Chindaprasirt, P. Dielectric properties of 2-2 PMN-PT/cement composites, *Ferroelectrics, Letters Section*, 2012, 39(4-6), pp. 76-80 (IF 0.613)
2. Sangwong N., Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S., Chindaprasirt P., Dielectric response and electrical behavior CaCu₃Ti₄-xVxO₁₂ Ceramics prepared by a simple poly(ethylene glycol) sol-gel route. *Japanese Journal of Applied Physics* 52, 2013, pp. 06GF05-1 (IF 1.067)

3. Kantakam S., Pimraksa K., Ngamjarurojana A., Chindapasirt P., Chaipanich A., Investigation on the dielectric properties of 0–3 lead zirconate titanate-geopolymer composites, *Ferroelectrics*, 451, 2013, pp. 84–89, (IF 0.415)
4. Thongbai P., Pinitsoontorn S., Amornkitbamrung V., Yamwong T., Maensiri S., Chindapasirt P., Reducing loss tangent by controlling microstructure and dielectric relaxation behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.10, Issue Supplement s1, 2013, pp. E77–E87 (IF 1.153)
5. Chaipanich A., Rianyai R., Potong R., Jaitanong N., Chindapasirt P., Compressive strength and microstructure of 0-3 lead zirconate titanate ceramic-portland cement composites, *Ferroelectrics* 457, 2013, pp. 53-61 (IF 0.415)
6. Chaipanich A., Rianyai R., Potong R., Penpokai P., Chindapasirt P., Dielectric and piezoelectric properties of 2-2 PZT-Portland cement composites, *Integrated Ferroelectrics* 149 (1), 2013, pp. 89-94 (IF 0.375)
7. Hunpratub S., Yamwong T., Srilomsak S., Maensiri S., Chindapasirt P., Effect of particle size on the dielectric and piezoelectric properties of 0-3BCTZO/cement composites, *Ceramics International*, 40 (1 Part A), 2014, pp. 1209-1213 (IF 1.789)
8. Hanjitsuwan S., Hunpratub S., Thongbai P., Maensiri S., Sata V., Chindapasirt P., Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cement and Concrete Composites* 45, 2014, pp. 9-14 (IF 2.523)
9. Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S., Amornkitbamrung V., Chindapasirt P., Improved dielectric and nonlinear electrical properties of fine grained- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a glycine nitrate process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, pp. 1-6 (IF 2.107)
10. Boonjaeng S., Chindapasirt P., Pimraksa K., Lime-calcined clay materials with alkaline activation: Phase development and reaction transition zone, *Applied Clay Science*, 95, 2014, pp. 357-364 (IF 2.342)
11. Hunpratub S., Chindapasirt P., Maensiri S., Synthesis and characterization of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics by hydrothermal method, *Ceramics International*, 40 (8 PART B), 2014, pp.13025-13031 (IF 1.789)

3.2.3 จำนวนนักวิจัยที่สร้างจากโครงการ

3.2.3.1 นักวิจัยสถาบันเดียวกัน

นอกจากหัวหน้าโครงการแล้วยังมีผู้ร่วมวิจัยในสถาบันเดียวกันไม่รวมหัวหน้าโครงการ รวม 4 ท่าน ดังนี้

- | | |
|-----------------------------|--------------------|
| 1. รศ. ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง | มหาวิทยาลัยขอนแก่น |
| 2. ผศ.ดร.วันชัย สะตะ | มหาวิทยาลัยขอนแก่น |
| 3. ผศ.ดร.สุปรีย์ พิณสุนทร | มหาวิทยาลัยขอนแก่น |
| 4. ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ | มหาวิทยาลัยขอนแก่น |

3.2.3.2 นักวิจัยต่างสถาบัน

ผู้ร่วมวิจัยต่างสถาบัน รวม 7 ท่าน ดังนี้

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. ศ.ดร.สันติ แม่นศิริ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |
| 2. ผศ.ดร.อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ | มหาวิทยาลัยบูรพา |
| 3. ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ สิ้นศิริ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |
| 4. ผศ.ดร.เกศรินทร์ พิมรักษา | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 5. ผศ.ดร.สำเริง รักซ้อน | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร |
| 6. ผศ.ดร.อานนท์ ชัยพานิช | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 7. ดร.ธีรพนธ์ เข้มวงษ์ | National Metal and Materials Technology Center
(MTEC) |

3.2.3.3 นักศึกษาปริญญาเอกที่จบการศึกษา

1. ดร.ชัยชาญ โชติถนอม ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
2. ดร.ยูวดี แซ่ตั้ง ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำคณะวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตเฉลิมพระเกียรติ จังหวัดสกลนคร
3. ดร.กรกนก บุญเสริม ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

3.2.3.4 นักศึกษาปริญญาโทที่จบการศึกษา

1. นาย ธวัชชัย โทอินทร์
2. นายแสงสุริย์ พังแดง
3. นายอำพล วงศ์ษา

3.2.4 หนังสือ

เพื่อเป็นการเผยแพร่ผลงานวิจัยใน โครงการนี้ ศ.ดร.ปริญญา จินดาประเสริฐ และ ผศ.ดร.วันชัย สะตะ จึงได้รวบรวมและเรียบเรียงข้อมูลการผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์จัดทำเป็นหนังสือ “วัสดุผสมซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์” ขึ้น โดยได้ส่งมาพร้อมกับรายงานฉบับสมบูรณ์

3.2.5 ผลงานอื่น

3.2.5.1 การสร้างเครือข่ายงานวิจัยด้านคอนกรีตและจีโอโพลิเมอร์

ตลอดระยะเวลาของการดำเนินโครงการวิจัย นอกจากมีการสร้างเครือข่ายการวิจัยภายในประเทศโดยความร่วมมือจากหน่วยงานวิจัยจากหลายๆสถาบันแล้ว ยังมีการสร้างเครือข่ายด้านคอนกรีตและจีโอโพลิเมอร์ในต่างประเทศ โดยเชิญนักวิจัยต่างชาติมาบรรยายพิเศษในงานจัดประชุมวิชาการประจำปี ดังนี้ (รายละเอียดเพิ่มเติมตามภาคผนวก ข. และภาคผนวก ค.)

1) ปี 2555

1. Dr. K. Sagoe-Crentsil

CSIRO Materials Science and Engineering, Melbourne, Australia

2. Dr. Pre De Silva

School of Art and Sciences (NSW/ACT), Australian Catholic University, North Sydney, NSW, Australia

2) ปี 2556

1. Prof. J.B. Aguiar

Department of Civil Engineering, University of Minho, Guimarães, Portugal

2. Prof. S. Hatanaka

Division of Architecture, Graduate School of Engineering, Mie University, Japan

3) ปี 2557

1. Prof. Dr. V. Vimonsatit

Department of Civil Engineering, Curtin University, Western Australia

2. Prof. J. Sanjayan

Director, Centre for Sustainable Infrastructure, Faculty of Science, Engineering & Technology, Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia

3.2.5.2 การจัดประชุมวิชาการ

การจัดการประชุมสัมมนาวิชาการเพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ ได้มีการจัดขึ้นทุกปี รวม 3 ครั้งดังนี้ (รายละเอียดเพิ่มเติมตามภาคผนวก ค.)

ครั้งที่ 1 จัดวันศุกร์ที่ 20 กรกฎาคม 2555 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ตึกเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น มีผู้เข้าร่วมประชุมจำนวน 100 ท่าน ประกอบด้วยคณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย 12 ท่าน, อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ 21 ท่าน, นักวิจัย ผู้ประกอบการและผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม 24 ท่าน, นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ 17 ท่าน, อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น 26 ท่าน

ครั้งที่ 2 จัดวันศุกร์ที่ 2 สิงหาคม 2556 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ตึกเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น มีผู้เข้าร่วมประชุมจำนวน 98 ท่าน ประกอบด้วย คณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย 10 ท่าน, อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ 22 ท่าน, นักวิจัย ผู้ประกอบการและผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม 11 ท่าน, นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ 24 ท่าน, อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น 31 ท่าน

ครั้งที่ 3 จัดวันจันทร์ที่ 25 สิงหาคม 2557 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ตึกเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น มีผู้เข้าร่วมประชุมจำนวน 127 ท่าน ประกอบด้วย คณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย 10 ท่าน, อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ 21 ท่าน, นักวิจัย ผู้ประกอบการและผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม 20 ท่าน, นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ 29 ท่าน, อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น 47 ท่าน

3.2.5.3 ผู้ร่วมวิจัยได้ตำแหน่งวิชาการเพิ่มในระหว่างดำเนินโครงการ

ผู้ร่วมวิจัยได้ตำแหน่งวิชาการเพิ่มในระหว่างดำเนินโครงการ ประกอบด้วย

1. ผู้ร่วมวิจัยที่ได้ตำแหน่งศาสตราจารย์ คือ ศ.ดร.สันติ แม้นศิริ
2. ผู้ร่วมวิจัยที่ได้ตำแหน่งผู้ช่วยศาสตราจารย์ คือ ผศ.ดร.สำเริง รักซ้อน และ ผศ.ดร.สุปรีย์ พินิจสุนทร
3. ผู้ร่วมวิจัยที่ได้ขอกำหนดตำแหน่งวิชาการเพิ่ม คือ ผศ.ดร.อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ (ขอตำแหน่งรองศาสตราจารย์) และ ผศ.ดร.วันชัย สะตะ (ขอตำแหน่งรองศาสตราจารย์)

บทที่ 4

สรุปผลการศึกษาวิจัย

จากการศึกษาวิจัยโครงการ “การพัฒนาวัสดุผสมปูนซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์” สามารถสรุปได้ว่า สารปอซโซลานที่ศึกษาได้แก่ เถ้าลอย เถ้าก้นเตา ซิลิกาฟูม ดินขาวเผาเถ้าแกลบ เถ้าแกลบ-เปลือกไม้ เถ้าปาล์ม น้ำมัน และเถ้าขานอ้อย เป็นวัสดุที่ประกอบด้วย ซิลิกาและ/หรืออะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก สามารถใช้แทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ได้ การแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วยสารปอซโซลาน ทำให้ปริมาณแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในระบบลดลง การใช้วัสดุปอซโซลานในปริมาณที่เหมาะสม ทำให้คอนกรีตมีสมบัติทางกลที่ดี กำลังรับแรงดี การซึมผ่านลดลง ความทนทานดีขึ้น วัสดุปอซโซลานละเอียดสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้น และให้เพสต์และคอนกรีตที่มีสมบัติดี อนุภาคเล็กของวัสดุปอซโซลานทำหน้าที่เป็น Nucleation site สำหรับการเกิดปฏิกิริยาและเป็นตัวที่อุดช่องว่าง (Filler) การใช้วัสดุปอซโซลานสองชนิดให้คอนกรีตที่มีค่ากำลังอัดที่สูงและมีการต้านทานคลอไรด์ดีขึ้น เนื่องมาจากการประสานจุดเด่น (Synergy) ของวัสดุปอซโซลานสองชนิด

วัสดุซีเมนต์ชนิดใหม่คือจีโอโพลิเมอร์สามารถทำจากเถ้าลอยแคลเซียมสูง โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นสูงและสารโซเดียมซิลิเกตเป็นของเหลวจีโอโพลิเมอร์เถ้าลอยแคลเซียมสูงมีสมบัติทางกลที่ดี ให้กำลังรับแรงสูง การหดตัวต่ำ มีความคงทนต่อการทำลายของสารซัลเฟตและกรด สามารถใช้เถ้าแกลบและซิลิกาฟูมในการปรับปรุงสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ การวิจัยยังแสดงให้เห็นว่าการยึดเกาะระหว่างเหล็กเสริมและจีโอโพลิเมอร์คอนกรีต ศึกษาการเตรียมจีโอโพลิเมอร์คอนกรีตพูน จีโอโพลิเมอร์ทำจากวัสดุนำกลับมาใช้ และนำเถ้าเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมต่างๆ มาใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการเตรียมจีโอโพลิเมอร์ มีการเติมสารผสมเพิ่ม เช่น ยิปซัมเพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าจีโอโพลิเมอร์เถ้าลอยแคลเซียมสูงมีสมบัติที่ดี สามารถพัฒนาเป็นวัสดุเชื่อมประสานได้

ได้วิจัยวัสดุซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ให้มีประสิทธิภาพที่ดี โดยใช้วัสดุนาโน เช่น นาโนซิลิกา นาโนอะลูมินา และนาโนออกไซด์อื่นมาเป็นวัสดุผสมเพิ่ม วัสดุนาโนเหล่านี้สามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุเชื่อมประสาน ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าและทางฟิสิกส์เปลี่ยนไป

นอกจากนี้โครงการยังได้สร้างนักวิจัยรุ่นใหม่และพัฒนาศักยภาพของนักวิจัย ให้มีผลงานที่ทัดเทียมกับต่างประเทศ โครงการนี้ได้ช่วยวางรากฐานการวิจัยด้านซีเมนต์และจีโอโพลิเมอร์ของไทยให้อยู่ในระดับนานาชาติ

ภาคผนวก ก.

การตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ภาคผนวก ก. การตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี Impact Factor มีจำนวนทั้งหมด 45 บทความ รายชื่อพร้อมรายละเอียด Impact Factor และสำเนาบทความฉบับเต็ม ดังนี้

- 1) Sata V., Khammathit P., Chindaprasirt P., Efficiency factor of high calcium Class F fly ash in concrete, Computers and Concrete, Vol. 8, Issue 5, 2011, pp. 583-595 (IF 0.763, 2010)
- 2) Sata V., Sathonsaowapak A., Chindaprasirt P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, Cement and Concrete Composites, Vol. 34, Issue 5, 2012, pp. 700-708 (IF 1.527, 2010)
- 3) Chindaprasirt P., De Silva P., Sagoe-Crentsil K., Hanjitsuwan S. Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash based geopolymer systems, Journal of Materials Science, Vol. 47, Issue 12, 2012, pp. 4876-4883 (IF 1.855, 2010)
- 4) Vangchangyia S., Swatsitang E., Thongbai P., Pinitsoontorn S., Yamwong T., Maensiri S., Amornkitbamrung V., Chindaprasirt P. Very low loss tangent and high dielectric constant in pure- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a modified sol-gel process, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 95, Issue 5, 2012, pp. 1497-1500 (IF 2.167, 2010)
- 5) Boonserm K., Sata V., Pimraksa K., Chindaprasirt P. Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash using waste gypsum as additive, Cement and Concrete Composites, Vol. 34, Issue 7, 2012, pp. 819-824 (IF 1.366, 2010)
- 6) Napia C., Sinsiri T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P. Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland and zeolite as a binder, Waste Management, Vol. 32, Issue 7, 2012, pp. 1459-1467 (IF 2.358, 2010)
- 7) Boonserm K., Sata V., Pimraksa K., Chindaprasirt P. Microstructure and strength of blended FBC-PCC fly ash geopolymer containing gypsum as additive, ScienceAsia, Vol.38, No.2, 2012, pp. 175-181 (IF 0.176, 2010)
- 8) Chindaprasirt P., Rattanasak U., Vongvoradit P., Jenjirapanya S. Thermal treatment and utilization of Al-rich waste in high calcium fly ash geopolymeric material, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 19, No. 2, 2012, pp. 872-878 (IF 0.691, 2011)
- 9) Homwuttiwong S., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P. Permeability and abrasion resistance of concretes containing high volume fine fly ash and palm oil fuel ash, Computers and Concrete, Vol. 10, No. 4, 2012, pp. 349-360, 2012 (IF 1.015, 2011)

- 10) Chaipanich, A., Rianyai, R., Potong, R., Suriya, W., Jaitanong, N., Chindaprasirt, P. Dielectric properties of 2-2 PMN-PT/cement composites, *Ferroelectrics, Letters Section*, 2012, 39(4-6), pp. 76-80 (IF 0.931, 2011)
- 11) Chaimoon K., Pantura S., Homwuttiwong S., Wongkvanklom A., Chindaprasirt P., Factors affecting the workability and strength of high calcium fly ash geopolymer concrete, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2012,11(8), pp. 1821-1829 (IF 1.004, 2011)
- 12) Pimraksa K., Chindaprasirt P., Huanjit T., Tang C., Sato T., Cement mortars hybridized with zeolite and zeolite-like materials made of lignite bottom ash for heavy metal encapsulation, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 41, 2013, pp. 31-41(IF 3.398 , 2012)
- 13) Chotetanorm, C., Chindaprasirt, P., Sata, V., Rukzon, S., Sathonsaowaphak, A. High calcium bottom ash geopolymer: sorptivity, pore size, and resistance to sodium sulfate attack., *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 25, Issue 1, 2013, pp. 105–111 (IF 0.959, 2012)
- 14) Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Pangdaeng S., Sinsiri T., Properties of high calcium fly ash geopolymer pastes containing cement as additive, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol.20, Number 2, 2013, pp. 214-220 (IF 0.483, 2012)
- 15) Sata V., Wongs A., Chindaprasirt P., Properties of pervious geopolymer concrete using recycled aggregates, *Construction and Building Materials*, 42, 2013, pp. 33–39 (IF 2.913 , 2012)
- 16) Chindaprasirt P., Rattanasak U., Taebuanhuad., S., Role of microwave radiation on curing the fly ash geopolymer, *Advanced Powder Technology*, 24(3), 2013, pp.703–707(IF 1.65 , 2012)
- 17) Chindaprasirt P., Rattanasak U., Taebuanhuad S., Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer, *Materials and Structure*, 46 (3), 2013, pp. 375-381 (IF 1.184 , 2012)
- 18) Jitchaiyaphum K., Sinsiri T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., Cellular lightweight concrete containing high-calcium fly ash and natural zeolite, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20(5), 2013, pp.462-471(IF 0.483, 2012)
- 19) Sangwong N., Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S., Chindaprasirt P., Dielectric response and electrical behavior $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ Ceramics prepared by a simple poly(ethylene glycol) sol-gel route. *Japanese Journal of Applied Physics* 52, 2013, pp.06GF05-1(IF 1.067 , 2012)
- 20) Chindaprasirt P., Thaiwitcharoen S., Kaewpirom S., Rattanasak U., Controlling ettringite formation in FBC fly ash geopolymer concrete, *Cement and Concrete Composite*, 41, 2013, pp.24–28 (IF 2.523, 2012)

- 21) Posi P., Lertnimoolchai S., Sata V., Chindaprasirt P., Pressed lightweight concrete containing calcined diatomite aggregate, *Construction and Building Materials*, 47, 2013, pp. 896–901, (IF 2.293, 2012)
- 22) Rukzon S., Chindaprasirt P., Strength, porosity and chloride resistance of mortar using combination of two kinds of the pozzolanic materials, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20(8), 2013, pp. 808-814 (IF 0.438, 2012)
- 23) Phoo-ngernkham T., Chindaprasirt P., Sata V., Sinsiri T., High calcium fly ash geopolymer containing diatomite as additive, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 20, 2013, pp. 310-318 (IF 0.362, 2012)
- 24) Kantakam S., Pimraksa K., Ngamjarurojana A., Chindaprasirt P., Chaipanich A., Investigation on the dielectric properties of 0–3 lead zirconate titanate-geopolymer composites, *Ferroelectrics*, 451, 2013, pp. 84–89, (IF 0.415, 2012)
- 25) Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Chindaprasirt, P., Chaipanich, A. Thermogravimetry of ternary cement blends - Effect of different curing methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 2013, pp.1079–90 (IF 1.982 , 2012)
- 26) Thongbai P., Pinitsoontorn S., Amornkitbamrung V., Yamwong T., Maensiri S., Chindaprasirt P., Reducing loss tangent by controlling microstructure and dielectric relaxation behaviors of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.10, Issue Supplement s1, 2013, pp.E77–E87, (IF 1.153, 2012)
- 27) Chaipanich A., Rianyai R., Potong R., Jaitanong N., Chindaprasirt P., Compressive strength and microstructure of 0-3 lead zirconate titanate ceramic-portland cement composites, *Ferroelectrics* 457, 2013, pp. 53-61(IF 0.415, 2012)
- 28) Chindaprasirt P., Sinsiri T., Napia C., Jaturapitakkul C., Solidification of heavy metal sludge using cement, fly ash and silica fume, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, Vol. 20, 2013, pp. 405-414 (IF 0.362, 2012)
- 29) Zaetang Y., Wongs A., Sata V., Chindaprasirt P., Use of lightweight aggregates in pervious concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 48, 2013, pp. 585–591 (IF 2.293, 2012)
- 30) Posi P., Teerachanwit C., Tanutong C., Limkamoltip S., Lertnimoolchai S., Sata V., Chindaprasirt P., Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block, *Materials and Design*, 52, 2013, pp.580-586 (IF 2.913, 2012)

- 31) Chaipanich A., Rianyai R, Potong R., Penpokai P., Chindapasirt P., Dielectric and piezoelectric properties of 2-2 PZT-Portland cement composites, *Integrated Ferroelectrics* 149 (1), 2013, pp. 89-94 (IF 0.375, 2012)
- 32) Pangdaeng S., Phoo-ngernkham T., Sata V., Chindapasirt P., Influence of curing condition on the properties of high calcium fly ash geopolymer containing Portland cement as additive, *Materials and Design*, 53, 2014, pp. 269-274 (IF 2.913, 2012)
- 33) Phoo-ngernkham T., Chindapasirt P., Sata V., Hanjitsuwan S., Hatanaka S., The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Materials and Design*, 2014, pp. 58-65 (IF 2.913, 2012)
- 34) Hanjitsuwan S., Hunpratub S., Thongbai P., Maensiri S., Sata V., Chindapasirt P., Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste, *Cement and Concrete Composites* 45, 2014, pp. 9-14 (IF 2.523, 2012)
- 35) Hunpratub S., Yamwong T., Srilomsak S., Maensiri S., Chindapasirt P., Effect of particle size on the dielectric and piezoelectric properties of 0-3BCTZO/cement composites, *Ceramics International*, 40 (1 Part A), 2014, pp. 1209-1213 (IF 1.789, 2012)
- 36) Chindapasirt P., Jenjirapanya S., Rattanasak U., Characterizations of FBC/PCC fly ash geopolymeric composites, *Construction and Building Materials*, 66, 2014, pp. 72-78 (IF 2.293, 2013)
- 37) Thongbai P., Yamwong T., Maensiri S., Amornkitbamrung V., Chindapasirt P., Improved dielectric and nonlinear electrical properties of fine grained-CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by a glycine nitrate process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, pp. 1-6 (IF 2.107, 2013)
- 38) Chindapasirt P., Paisitsrisawat P., Rattanasak U., Strength and resistance to sulfate and sulfuric acid of ground fluidized bed combustion fly ash-silica fume alkali-activated composite, *Advanced Powder technology*, 25(3) 2014, pp. 1087-1093 (IF 1.650, 2013)
- 39) Chindapasirt P., Chalee W., Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site, *Construction and Building Materials*, 63, 2014, pp. 303-310 (IF 2.293, 2013)
- 40) Boonjaeng S., Chindapasirt P., Pimraksa K., Lime-calcined clay materials with alkaline activation: Phase development and reaction transition zone, *Applied Clay Science*, 95, 2014, pp. 357-364 (IF 2.342, 2013)
- 41) Posi P., Lertnimoolchai S., Sata V., Phoo-ngernkham T., Chindapasirt P., Lightweight calcined diatomite concrete, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 18 (5), 2014, pp. 1429-1435 (IF 0.383, 2013)

- 42) Hunpratub S., Chindapasirt P., Maensiri S., Synthesis and characterization of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics by hydrothermal method, *Ceramics International*, 40 (8 PART B), 2014, pp.13025-13031 (IF 1.789, 2013)
- 43) Chindapasirt P., Hanjitsuwan S., De Silva, P., Effect of high speed mixing on properties of high calcium fly ash geopolymer pastes. *Arabian Journal of Science and Engineering*, 2014, 39, pp. 6001–6007 (IF 0.385, 2013)
- 44) Chindapasirt P., Hiziroglu S., Waisurasingha C., Kasemsiri P., Properties of wood flour/expanded polystyrene waste composites modified with diammonium phosphate flame retardant, *Polymer Composites*, in press (IF 1.482, 2013)
- 45) Chindapasirt P., Sinsiri T., Kroehong W., Jaturapitakkul C., Role of filler effect and pozzolanic reaction of biomass ashes on hydrated phase and pore size distribution of blended cement paste, *ASCE*, galley proof (IF 0.959, 2013)

ภาคผนวก ข.

การสร้างเครือข่ายงานวิจัยกับต่างประเทศ

ภาคผนวก ข. การสร้างเครือข่ายงานวิจัยกับต่างประเทศ

ในช่วงของโครงการ หัวหน้าโครงการได้ต้อนรับนักวิจัยต่างประเทศดังนี้

1) ปี 2555

1. Dr. K. Sagoe-Crentsil

CSIRO Materials Science and Engineering, Melbourne, Australia

2. Dr. Pre De Silva

School of Art and Sciences (NSW/ACT), Australian Catholic University, North Sydney,
NSW, Australia

2) ปี 2556

1. Prof. J.B. Aguiar

Department of Civil Engineering, University of Minho, Guimarães, Portugal

2. Prof. S. Hatanaka

Division of Architecture, Graduate School of Engineering, Mie University, Japan

3) ปี 2557

1. Prof. Dr. V. Vimonsatit

Department of Civil Engineering, Curtin University, Western Australia

2. Prof. J. Sanjayan

Director, Centre for Sustainable Infrastructure, Faculty of Science, Engineering &
Technology, Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia

ภาคผนวก ค.
การจัดประชุมวิชาการ

ภาคผนวก ค. การจัดประชุมวิชาการ

ในช่วงของโครงการ มีการจัดการประชุมวิชาการเพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัย จำนวน 3 ครั้ง ดังนี้

ค.1 การประชุมวิชาการครั้งที่ 1

ผู้เข้าร่วมประชุม จำนวน 100 ท่าน ประกอบด้วย

- | | |
|--|---------|
| 1. คณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย | 12 ท่าน |
| 2. อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ | 21 ท่าน |
| 3. นักวิจัย ผู้ประกอบการและผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม | 24 ท่าน |
| 4. นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ | 17 ท่าน |
| 5. อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น | 26 ท่าน |

เวลาและสถานที่ในการจัดประชุม

วันศุกร์ที่ 20 กรกฎาคม 2555 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ดิเกเพียร์ วิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วิทยากร

1. ศ.ดร.ปริญญา จินดาประเสริฐ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
หัวข้อ “Blended Portland cement and high calcium fly ash composites”
2. ผศ.ดร.เกศรินทร์ พิมรรักษ์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
หัวข้อ “Synthesis of low temperature cements; belite and ye’elimite cements”
3. ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ สิ้นศิริ สาขาวิศวกรรมโยธา สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี หัวข้อ “Microstructure of bended cement paste”
4. ผศ.ดร.อานนท์ ชัยพานิช ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
หัวข้อ “Development of Piezoelectric-cement Composites”
5. ผศ.ดร.อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
หัวข้อ “Geopolymer : An alternative green cementitious material”

ผลที่ได้จากการจัดประชุม

การจัดประชุมครั้งนี้ได้รับการตอบรับที่ดี มีผู้สนใจเข้าร่วมประชุมจากหน่วยงานรัฐและเอกชนจำนวนมาก นอกจากนี้ยังเป็นการสร้างเครือข่าย ต่อยอดงานวิจัย และสร้างโอกาสให้กับผู้เข้าร่วมประชุมเป็นอย่างดี

ภาพบรรยากาศภายในงานประชุมวิชาการครั้งที่ 1



ค.2 การประชุมวิชาการครั้งที่ 2

ผู้เข้าร่วมประชุม จำนวน 98 ท่าน ประกอบด้วย

- | | |
|--|---------|
| 1. คณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย | 10 ท่าน |
| 2. อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ | 22 ท่าน |
| 3. นักวิจัย ผู้ประกอบการและผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม | 11 ท่าน |
| 4. นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ | 24 ท่าน |
| 5. อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น | 31 ท่าน |

เวลาและสถานที่ในการจัดประชุม

วันศุกร์ที่ 2 สิงหาคม 2556 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ตึกเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วิทยากร

1. Prof. Dr. Shigemitsu Hatanaka, Department of Architecture, Faculty of Engineering, Mie University Japan หัวข้อ “Water-Related Attractive Properties of Small Particle Size Porous Concrete”

2. ศ.ดร.สันติ แม่นศิริ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี หัวข้อ “Nanostructured materials for cement-based nanocomposites ”
3. ผศ.ดร.สำเริง รักซ้อน ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร หัวข้อ “Durability of concrete using of two kinds of pozzolanic materials”
4. Assoc. Prof. Dr. José Barroso de Aguiar, C-TAC Research Centre, School of Engineering University of Minho, Portugal หัวข้อ “Eco-Concrete: One-Part Geopolymer Mixes”
5. ผศ.ดร.วันชัย สะตะ ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น หัวข้อ “Effect of coarse aggregate sizes and liquid to ash ratio on pervious geopolymer concrete properties”

ผลที่ได้จากการจัดประชุม

การจัดประชุมครั้งนี้ได้รับการตอบรับที่ดี มีผู้สนใจเข้าร่วมประชุมจากหน่วยงานรัฐและเอกชนจำนวนมาก นอกจากนี้ยังเป็นการสร้างเครือข่าย ต่อยอดงานวิจัย และสร้าง โอกาสให้กับผู้เข้าร่วมประชุมเป็นอย่างดี

ภาพบรรยากาศภายในงานประชุมวิชาการครั้งที่ 2



ค.3 การประชุมวิชาการครั้งที่ 3

ผู้เข้าร่วมประชุม จำนวน 127 ท่าน ประกอบด้วย

- | | |
|---|---------|
| 1. คณาจารย์และผู้ช่วยวิจัยภายใต้ทุนเมธีวิจัย | 10 ท่าน |
| 2. อาจารย์จากมหาวิทยาลัยต่างๆ | 21 ท่าน |
| 3. นักวิจัย ผู้ประกอบการ และผู้สนใจจากภาคอุตสาหกรรม | 20 ท่าน |
| 4. นักศึกษามหาวิทยาลัยต่างๆ | 29 ท่าน |
| 5. อาจารย์และนักศึกษามหาวิทยาลัยขอนแก่น | 47 ท่าน |

เวลาและสถานที่ในการจัดประชุม

วันจันทร์ที่ 25 สิงหาคม 2557 เวลา 8.30-16.30 น. ณ ห้องสัมมนา 2 ชั้น 9 ตึกเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วิทยากร

1. Prof. Jay Sanjayan Swinburne University of Technology
หัวข้อ “Geopolymer: alternative eco-binder”
2. ดร.ประสิทธิ์ ทองใบ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
หัวข้อ “Nanostructured materials for cement-based nanocomposites”
3. รศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
หัวข้อ “Nanotechnology for enhancement of cement-based composites”
4. ผศ.ดร.สพล หอมวุฒิวังศ์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
หัวข้อ “ความต้านทานต่อการสึกกร่อนของปอซโซลานคอนกรีต Abrasion resistance of pozzolan concrete”
5. ผศ.ดร.สำเริง รักซ้อน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
หัวข้อ “ความทนทานของคอนกรีตผสมวัสดุปอซโซลานสองชนิด Durability of concrete incorporating two pozzolans”
6. ดร.ชนากร ภูเงินขำ และ ศ.ดร.ปริญญ์ จินดาประเสริฐ ศูนย์วิจัยและพัฒนาโครงสร้างมูลฐาน
อย่างยั่งยืน หัวข้อ “การใช้จีโอโพลิเมอร์สำหรับเป็นวัสดุซ่อมแซม”

ภาพบรรยากาศภายในงานประชุมวิชาการครั้งที่ 3



ภาคผนวก ง.

รางวัลที่ได้รับและการเชิดชูเกียรติ

ภาคผนวก ง. รางวัลที่ได้รับและการเชิดชูเกียรติ

ในช่วงของโครงการ หัวหน้าโครงการได้รับรางวัลและการเชิดชูเกียรติดังนี้

ง.1 รางวัล

ในช่วงของโครงการ หัวหน้าโครงการได้รับรางวัลดังนี้

- 1) รางวัลนักวิจัยดีเด่นระดับทอง ปี 2555 สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- 2) รางวัลเชิดชูเกียรติ นักวิจัยที่มีผลงานวิจัยระดับดีเลิศ ปี 2555 มหาวิทยาลัยขอนแก่น
- 3) รางวัลพระธาตุพนมทองคำ ม.ขอนแก่น ปี 2556 รับพระราชทานจากสมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารีในงานพระราชทานปริญญาบัตร

ง.2 การเชิดชูเกียรติ

ในช่วงของโครงการ หัวหน้าโครงการได้รับการเชิดชูเกียรติดังนี้

- 1) ศาสตราจารย์ ดร. บริษัท เอสซีจี ซีเมนต์ จำกัด พ.ศ. 2555-2557
- 2) ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ สำนักวิทยาศาสตร์ ราชบัณฑิตยสถาน ปี 2556
- 3) ได้รับเชิญเสนอบทความองค์ปาฐก 4 ครั้ง
 - 3.1 Chindaprasirt, P. Blended Portland Cement and Geopolymer Technology for Green and Durable Cementitious Materials Composite, Thai-German Symposium on Nanoscience and Nanotechnology (GTSNN2011), 13-16 September 2011, Suranaree University of Technology, P.13
 - 3.2 Chindaprasirt, P. Engineering and technological responses to the global challenges: Low carbon footprint cement and concrete, The 5th KKU International Engineering Conference (KKU-IENC 2014)
 - 3.3 ปริญญาจินดาประเสริฐ วัสดุซีเมนต์และคอนกรีตที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติ ครั้งที่ 19, 14-16 พฤษภาคม 2557 จ.ขอนแก่น
 - 3.4 Chindaprasirt, P. High calcium fly ash geopolymer - Alternative cement for Thailand, Advances in Civil Engineering for Sustainable Development 2014, Suranaree University of Technology, 27-29 August 2014

ภาคผนวก จ.
ลำดับบทความฉบับเต็ม
(ตามรายชื่อในภาคผนวก ก.)

Efficiency factor of high calcium Class F fly ash in concrete

V. Sata, P. Khammathit and P. Chindaprasirt*

*Sustainable Infrastructure Research and Development Center,
Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand*

(Received August 10, 2010, Revised September 30, 2010, Accepted October 12, 2010)

Abstract. This paper studied the cement efficiency factor (k factor) of high calcium Class F fly ash. This k factor represents a unit of fly ash with efficiency equivalent to k unit of cement. The high calcium Class F fly ash was used to replace cement in concrete. The modified Bolomey's law with linear relationship was used for the analysis of the result of compressive strength, cement to water ratio (c/w) and fly ash to water ratio (f/w) by using the multi-linear regression to determine the k factor and other constants in the equations. The results of analysis were compared with the results from other researcher and showed that the k factor of high calcium Class F fly ash depends on the fineness of fly ash, replacement level and curing age. While the amount of CaO content in Class F fly ash not evident. Furthermore, necessary criteria and variables for the determination of the k factor including the use of the k factor in concrete mix design containing fly ash were proposed.

Keywords: efficiency factor; fly ash; Class F; concrete; multi-linear regression analysis.

1. Introduction

Fly ash is a by-product of coal-burning in power plants. It is widely used as a cementitious material and a pozzolanic ingredient in concrete. The use of fly ash in concrete is constantly increasing because it improves the properties of concrete, namely workability, durability, and long term strength in hardened concrete. Fly ash consists mainly of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and CaO and some impurities. According to ASTM C618 (2003), fly ash are specified in two major classes and are designated as Class F and Class C. Class F is fly ash normally produced from the burning of anthracite or bituminous coal and has the $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ content higher than 70%. Class C is fly ash normally produced from the burning of lignite or sub-bituminous coal with the $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ content higher than 50%. Usually, Class F fly ash has a low CaO content and exhibits pozzolanic properties. Class C fly ash, on the other hand, may contain higher than 10% CaO and exhibits both pozzolanic and cementitious properties. However, the variations in coal composition and combustion condition have significant effects on the heterogeneity of chemical and mineralogical compositions of fly ash. The Class F fly ash can also contain a high amount of CaO.

In Thailand, Mae Moh power plant in Lampang province produces around 3 million tons of lignite fly ash annually. The $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ content of this fly ash is usually higher than 70%.

* Corresponding author, Professor, E-mail: prinya@kku.ac.th

The CaO varies generally between 10-20%. It is being used quite extensively for construction in Thailand.

There are many methods for designing or predicting the behaviors of fly ash in mortar and concrete (Hwang and Hsieh 2007, Chakraverty *et al.* 2008, Rukzon and Chindaprasirt 2008). One specific method for strength predicting is known as the fly ash cementing efficiency factor concept proposed by Smith (1967). The efficiency factor (k) is defined as a number representing a part of the fly ash in concrete mixture which can be considered as equivalent to Portland cement. The equivalent fly ash produces concrete with the same properties as the concrete without fly ash (Ganesh Babu and Siva Nageswara Rao 1996, Papadakis and Tsimas 2002). From this concept, the term of water to cement ratio (w/c) of the conventional concrete without fly ash is adjusted to the equivalent water to cement ratio $(w/c)_{eq}$ for the fly ash concrete as shown in Eq. (1).

$$\left(\frac{w}{c}\right)_{eq} = \frac{w}{c + kf} \quad (1)$$

Where:

w = water content

c = Portland cement content

k = fly ash cementing efficiency factor

f = fly ash content

Many researchers in this field have considered the efficiency factor of various type of fly ash and others pozzolan. Ganesh Babu and Siva Nageswara Rao (1996) studied the efficiency factor of fly ash in concrete and found that the overall cementing factor (k) of fly ash could be established through a general efficiency factor (k_e) and percentage efficiency factor (k_p) depending on the testing age and amount of replacement, respectively. The BS EN 206 (2000) recommends that fly ash can be introduced as a pozzolanic addition in designed concrete mixture with an equivalent $k = 0.2$ or 0.4 depending on the cement class.

Papadakis and Tsimas (2002) and Papadakis *et al.* (2002) studied the efficiency factor of supplementary cementitious materials (SCM) such as silica fume, fly ash, slag, and natural pozzolan and reported that these values were valid for a content of SCM in concrete and depended on the concerned properties such as strength and durability. Oner *et al.* (2005) investigated the efficiency and the maximum Class F fly ash content for maximum compressive strength using Bolomey and Feret strength equation and showed that the optimum fly ash was about 40% of cement and fly ash/cement ratio was an important factor determining the efficiency of fly ash. Yamamoto *et al.* (2006) studied the pozzolanic reaction of Class F fly ash in mortar and found that the K -value from Feret's law is useful for the estimation of the degree of reaction. In addition, Tang (2010) studied the degree of pozzolanic reaction using factor in term α_p to replace the k factor and found that the degree of cement hydration in the blended cement pastes can be calculated.

In spite of all these investigations, there is still a lack of investigation on the efficiency of high calcium Class F fly ash. In this paper, an experimental investigation of efficiency factor of high calcium Class F Mae Moh fly ash in concrete was carried out using modified Bolomey's law. The mix proportions of concrete were designed at various compressive strengths. The amounts of fly ash were replaced of cement at rate of 0, 20, 40, and 60% by weight of binder. The compressive strengths of concrete were tested at the age of 14 and 28 days. An expression predicting compressive strength including the parameters mentioned above was proposed. In addition, the analysis results were compared to those of other researches.

2. Calculation of k factor

The famous formula that shows relationship between compressive strength of concrete and w/c ratio is Abrams' law (Abrams 1918) as follow

$$R = \frac{k_1}{(k_2)^x} \quad (2)$$

Where:

R = compressive strength of concrete

x = ratio between volume of water and volume of cement

k_1, k_2 = empirical constants for a given materials, age of curing and test conditions

In 1927, Bolomey (1927) proposed a linearized form Feret's formula as shown in Eq. (3). This gives the results very similar to Abrams' law.

$$R = p_1 \left(\frac{1}{w/c} - p_2 \right) \quad (3)$$

Where:

p_1, p_2 = empirical factor materials

c = cement content in concrete mixture

w = water content in concrete mixture

Hedegaard and Hansen (1992) suggested that strength development of fly ash concrete may be due to the hydration of cement and reaction of fly ash independent of pore-filler mechanism in the concrete. Therefore a linear relation between ordinary concrete compressive strength and cement to water ratio as shown in Eq. (4) can be expressed with fly ash cementing efficiency factor concept in term of a modified Bolomey's law as

$$\sigma_c = A_1 \left(\frac{c}{w} \right) + A_3 \quad (4)$$

$$\sigma_c = A_1 + \frac{(c+kf)}{w} + A_3 = A_1 \left(\frac{c}{w} \right) + A_1 \left(\frac{kf}{w} \right) + A_3 \quad (5)$$

Then, it follows that

$$\sigma_c = A_1 \left(\frac{c}{w} \right) + A_2 \left(\frac{f}{w} \right) + A_3 \quad (6)$$

Hence

$$k = \frac{A_2}{A_1} \quad (7)$$

Where:

σ_c = compressive strength of concrete (MPa)

c = cement content in concrete mixture (kg/m^3)

w = water content in concrete mixture (kg/m^3)

f = fly ash content in concrete mixture (kg/m^3)

k = fly ash cementing efficiency factor

A_1, A_2, A_3 = empirical constants for a given materials, age of curing and test conditions.

3. Experimental programs

3.1 Materials

The materials used in this study consisted of Portland cement type I (PC), Lignite fly ash (FA) from the Mae Moh power station in northern Thailand, coarse and fine aggregates, and tap water.

Physical properties of materials are given in Table 1. The specific gravity of PC was 3.15 with Blaine fineness of 3580 cm²/g. FA had 42.5% retained on a sieve No. 325 (opening 45 mm), specific gravity of 2.33, and Blaine fineness of 3045 cm²/g. Local river sand with specific gravity of 2.67 and fineness modulus of 2.73 was used as fine aggregate and crushed limestone with a fineness modulus of 7.51 and specific gravity of 2.70 was used as coarse aggregate in concrete mixture.

Chemical compositions of PC and FA are listed in Table 2. The oxides of PC were CaO (62.7%), SiO₂ (21.5%), Al₂O₃ (4.5%), and Fe₂O₃ (3.1%) and SO₃ (3.5%). The loss on ignition (LOI) was 1.2%. FA was a high calcium Class F pozzolan according to ASTM C618-08a (2008) 74.8% of the sum SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃, 2.6% of SO₃, 16.6% of CaO and 0.1% of LOI.

3.2 Mixture proportions and testing

Four groups of main concrete mixtures were designed according to ACI 211 (2000). For all main mixtures, PC was replaced by FA at rates of 20, 40, and 60% by weight of binder. The mixture

Table 1 Physical property of materials

Properties	Portland cement type I	Fly ash	Fine aggregate	Coarse aggregate
- Specific gravity	3.15	2.33	2.67	2.70
- Absorption (%)	-	-	0.52	0.38
- Fineness modulus	-	-	2.73	7.51
- Retained on No. 325 sieve	-	42.4	-	-
- Blaine fineness (cm ² /g)	3580	3045	-	-

Table 2 Chemical composition of cement and fly ash

Oxides	Cement	Fly ash
SiO ₂	21.5	38.7
Al ₂ O ₃	4.5	20.8
Fe ₂ O ₃	3.1	15.3
CaO	62.7	16.6
MgO	1.1	1.5
Na ₂ O	1.5	1.2
K ₂ O	0.7	2.7
SO ₃	3.5	2.6
LOI	1.2	0.1
- SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	-	74.8

Table 3 Concrete mix proportions

Symbol	Proportions (kg/m ³)					
	PC	FA	Water	Fine aggregate	Coarse aggregate	Slump (mm)
20PC	346	0	217	864	910	50
25PC	380	0	217	831	909	50
30PC	409	0	217	801	908	55
35PC	447	0	217	771	903	70
20PC20FA	299	75	206	863	907	70
25PC20FA	327	82	206	828	907	50
30PC20FA	355	89	206	797	897	50
35PC20FA	386	96	206	766	804	55
20PC40FA	242	161	192	865	909	50
25PC40FA	265	176	192	829	908	50
30PC40FA	287	191	192	797	903	50
35PC40FA	312	208	192	764	850	60
20PC60FA	182	272	182	851	895	75
25PC60FA	199	298	182	813	891	85
30PC60FA	215	323	182	780	883	65
35PC60FA	234	351	182	745	872	65

proportions of concrete and slumps of fresh concretes are listed Table 3.

The fresh concretes were prepared using a rotating drum mixer. The concrete specimens were cast in cubes of 150 mm. After casting for 24 h, the concrete samples were removed from the moulds and immersed in water at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ until testing. The compressive strengths of concretes were determined at 14 and 28 days. For each age, the average of experimental results from three specimens was reported.

4. Results and discussion

4.1 Compressive strength of concretes

Table 4 presents cement to binder ratio (w/b), cement to water ratio (c/w), water to fly ash ratio (f/w), and compressive strengths of concretes. The 14 and 28 days compressive strengths varied from 27.5–40.8 MPa and 35.2–53.1 MPa, respectively. The mixes were designed to obtain similar slumps of 50–85 mm. Fig. 1 shows the relationship between compressive strength of concrete and FA replacement rate. The compressive strengths of fly ash concretes were approximately the same as those of normal concrete. This is due to reduction of water to binder ratio (w/b) of the mixes containing fly ash as a result of the ball bearing effect of the spherical FA particles. Additional pozzolanic reaction and the packing effect of the small fly ash particles contributed to the compressive strength development. The concretes with 20% cement replacement by FA give slightly higher compressive strength than those of 40 and 60% due to the small reduction in Portland cement.

Table 4 Compressive strengths

Symbol	w/b ratio	c/w ratio	f/w ratio	Compressive strength (MPa)	
				14 days	28 days
20PC	0.63	1.59	0.00	27.5	36.4
25PC	0.57	1.75	0.00	34.5	40.6
30PC	0.53	1.88	0.00	36.0	44.9
35PC	0.49	2.06	0.00	40.6	51.2
20PC20FA	0.55	1.45	0.36	29.3	36.7
25PC20FA	0.50	1.59	0.40	34.0	40.7
30PC20FA	0.46	1.72	0.43	37.6	48.1
35PC20FA	0.43	1.87	0.47	40.8	53.1
20PC40FA	0.48	1.26	0.84	29.8	36.6
25PC40FA	0.44	1.38	0.92	31.8	40.6
30PC40FA	0.40	1.49	0.99	36.6	43.7
35PC40FA	0.37	1.63	1.08	39.2	46.1
20PC60FA	0.40	1.00	1.49	28.9	35.2
25PC60FA	0.37	1.09	1.64	29.7	41.1
30PC60FA	0.34	1.18	1.77	35.6	43.9
35PC60FA	0.31	1.29	1.93	36.5	51.8

Note: w = water, b = binder (cement + fly ash), c = cement, f = fly ash.

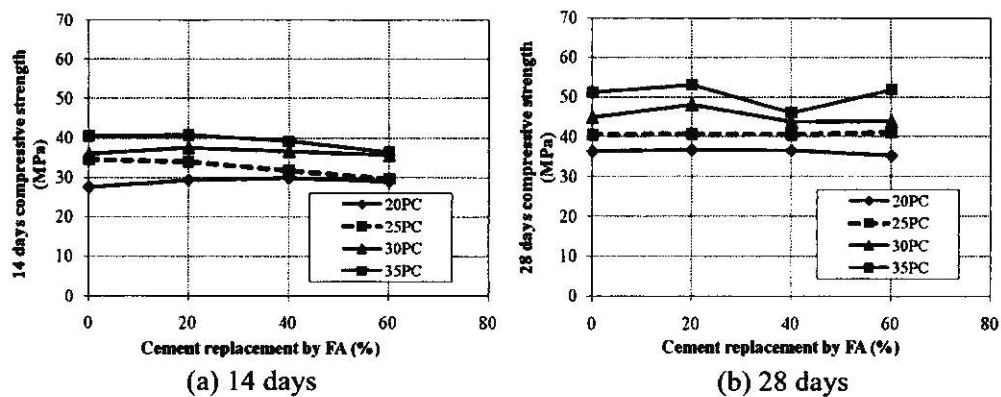


Fig. 1 Variation of compressive strength with replacement of FA

4.2 Determination of k factor

In this study, the c/w ratio, and f/w ratio varied between 1.00 to 2.06, and 0 to 1.93, respectively. The combination of c/w ratio and f/w ratio of 16 concrete mixes are showed in Fig. 2. The graph indicated a good coverage of the tests. From the Eq. (6), a multi-linear regression analysis based on least squares method was applied to obtain the relationship between c/w ratio, f/w ratio, and compressive strength as well as to calculate the constants A_1 , A_2 and A_3 at each age. The results at the age of 14 and 28 days based on the compressive strength of 16 mixes are shown in Eqs. (8) and

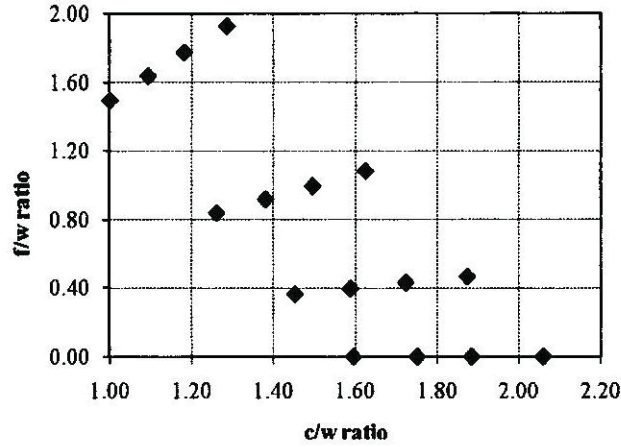


Fig. 2 The combinations of c/w and f/w ratios of concretes in this study

(9). The correlation coefficient (R^2) of 0.92 and 0.93 indicates the goodness of fit. To further examine how well the developed model fits the tested data, the predicted values from Eqs. (8) and (9) versus experimental compressive strengths at 14 and 28 days were plotted as shown in Fig. 2. The predicted data were within the line of $\pm 10\%$ of experimental values. The modified Bolomey equation (Eq. (6)), therefore, accurately predicts the compressive strengths. Therefore, the present model is expected to provide a good level for compressive strength estimate of high calcium Class F fly ash concrete.

$$\sigma_c(14D) = 23.53 \frac{c}{w} + 8.01 \frac{f}{w} - 7.56, R^2 = 0.92 \quad (8)$$

$$\sigma_c(28D) = 32.32 \frac{c}{w} + 12.26 \frac{f}{w} - 13.96, R^2 = 0.93 \quad (9)$$

From Eqs. (8) and (9), the k factor of fly ash at 14 and 28 days can be obtained as;

$$k(14D) = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{14} = \frac{8.01}{23.53} = 0.34 \quad (10)$$

$$k(28D) = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)_{28} = \frac{12.26}{32.32} = 0.38 \quad (11)$$

The results show that the k factors of fly ash at 14 and 28 days are 0.34 and 0.38, respectively. The k factor tends to increase with age of concrete owing mainly to the pozzolanic reaction. Thus, it is essential that fly ash concrete requires prolonged curing (Bharatkumar *et al.* 2001). This result agrees with the experimental of Rajamane *et al.* (2007) which showed that the k factors of Class F fly ash when used as a partial replacement for both Portland cement and fine aggregate increased with the age of concrete.

Table 5 summarizes the replacement rate, the constants A_1 , A_2 and A_3 , R^2 , and k factors of fly ash at the age of 14 and 28 days. The k factors of fly ash varied from 0.49-0.35 and 0.50-0.39 for fly ash replacement levels of 20-60% at the age of 14 and 28 days, respectively. The factor decreased slightly with the increasing level of replacement as shown in Fig. 4. The level of replacement of fly ash is an important factor determining the efficiency factor (Oner *et al.* 2005). From the above

Table 5 Results of the multi-linear regression analysis of this experimental data

Age of curing	Fly ash replacement (%)	A_1	A_2	A_3	R^2	$k = A_2/A_1$
14	0-60	23.53	8.01	-7.56	0.92	0.34
28	0-60	32.32	12.26	-13.96	0.93	0.38
14	20	24.46	11.36	-11.24	0.96	0.46
	40	23.14	8.83	-8.77	0.95	0.38
	60	22.21	7.67	-7.04	0.91	0.35
28	20	32.63	16.18	-17.87	0.99	0.50
	40	25.61	8.44	-4.89	0.96	0.33
	60	31.87	12.55	-16.39	0.99	0.39

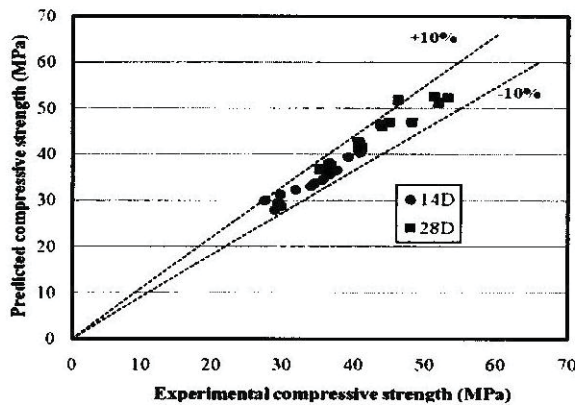
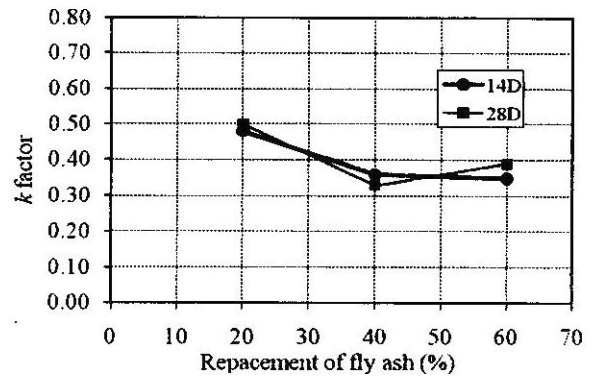
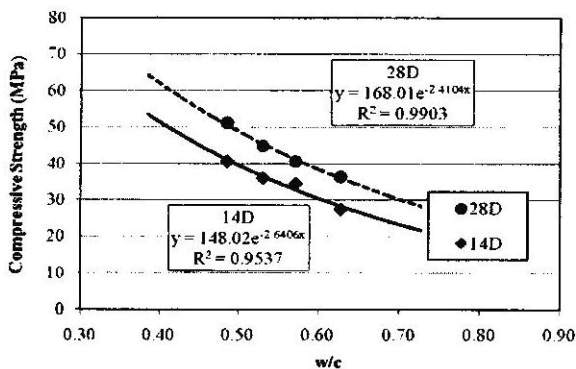
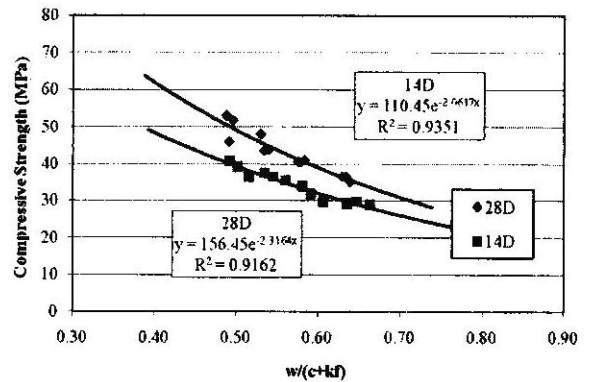


Fig. 3 Relationship between experimental and predicted compressive strength

Fig. 4 Variation of level of fly ash replacement with k factorFig. 5 Variation of compressive strength with w/c of normal concrete with out fly ashFig. 6 Variation of compressive strength with $w/(c+kf)$ of fly ash concrete

results, it can be recognized that k factor depend on both age of curing and level of replacement.

Fig. 5 shows the normal relationship between the compressive strength of normal concrete at 14

and 28 days with w/c ratio. For the fly ash concrete, the w/b and compressive strength relations had to be modified to give a good fit with the aid of k factor. The plot of compressive strength of fly ash concrete at 14 and 28 days with $w/(c+kf)$ shown in Fig. 6 gave similar relationship to those of w/c to compressive strength relations of normal concrete. Therefore, test results indicated that the compressive strength of high calcium Class F fly ash concrete can be predicted using k factor concept, which was based on modified Bolomey equation.

4.3 Comparison of k factor of concrete from other researches

In order to compare the k factors of Class F fly ash concretes from the other researches, the compressive strength data of concretes containing Class F fly ash with various CaO contents were used for the comparison. The details of concrete and the multi-linear regression analysis results are presented in Table 6. The CaO contents of the Class F fly ashes varied between 2.1-16.6% and the Blaine fineness ranged from 2208-6645 cm^2/g . The range of slump of fresh concrete of 3.0-12.5 cm. was selected. From the multi-linear regression analysis with c/w between 0.2 and 2.9, f/w between 0-2.0, the k factors of fly ash were found to be between 0.09-0.86 and the R^2 of analysis results at each data ranged from 0.90-0.99 indicating good correlations of result obtained from Eq. (6). However, the k factor depends on various properties of fly ash and concrete.

The plot of the k factor and age of curing with fly ash of similar fineness as shown in Fig. 7 indicated that k factors increase with curing ages. For example, the k factor of fly ash with Blaine

Table 6 The general details of concretes evaluated and results of references data comparison with this study

References	Source	Fly ash		Cement Replacement (%)	Range of		Slump (cm)	Results		
		Class F (% CaO)	Fineness (cm^2/g)		c/w	f/w		R^2	k	Curing (days)
Slanicka (1990)	Czech Slovakia	2.8	5327	0-30	1.2-2.5	0.0-1.1	8.5-10	0.98	0.86	28
		3.1	2208	0-29	1.2-2.5	0.0-0.6	8.5-10	0.99	0.09	28
Hedegaard and Hasen (1992)	Asnaes (Denmark)	3.2	-	0-91	0.2-2.6	0.0-2.0	3-9	0.96	0.21	28
	Try (Denmark)	2.8	-	0-91	0.2-2.6	0.0-2.0	3-9	0.98	0.22	28
Oner <i>et al.</i> (2005)	Turkey	2.1	3355	0-37	0.9-1.7	0.0-0.7	11-12.5	0.90	0.48	28
								0.90	0.54	180
Boonlualoah (2001)	Mae Moh (Thailand)	9.6	3233	0-60	0.5-2.9	0-1.7	8-10	0.95	0.42	28
		9.0	6645	0-60	0.6-2.5	0.0-1.5	-	0.96	0.62	28
Songpiriyakij (2002)	Mae Moh (Thailand)							0.98	0.44	7
								0.97	0.48	28
								0.96	0.58	90
								0.94	0.62	180
		11.3	3485	0-60	0.6-2.5	0.0-1.5	-			
This study	Mae Moh (Thailand)							0.98	0.21	28
		10.1	2665	0-60	0.6-2.5	0.0-1.5	-			
This study	Mae Moh (Thailand)	16.6	3045	0-60	1.0-2.1	0.0-1.9	5-8.5	0.92	0.34	14
								0.93	0.38	28

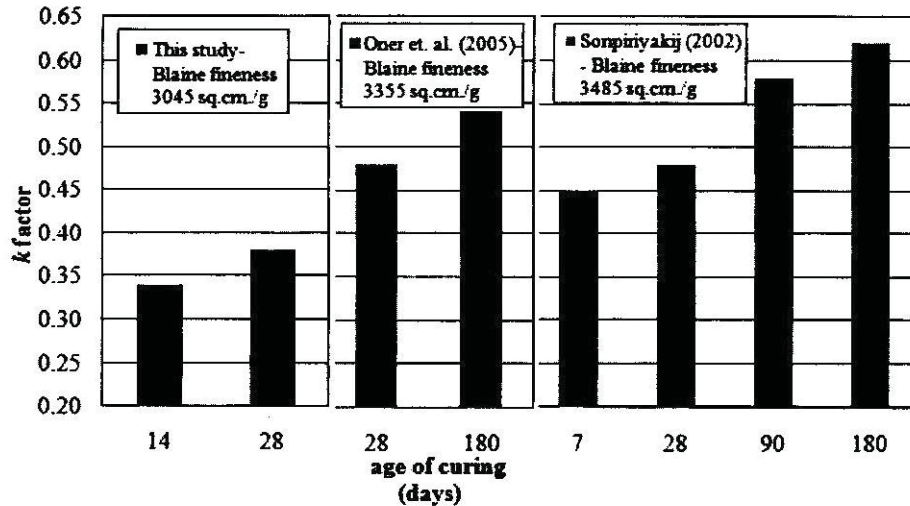


Fig. 7 Relationship between k factor of fly ash and age of curing

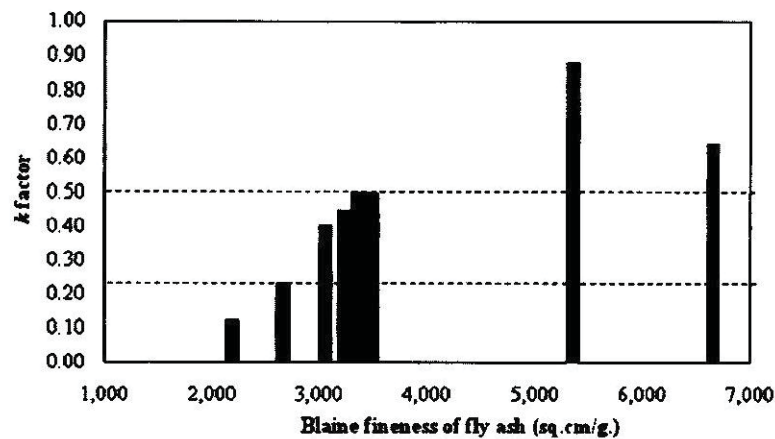


Fig. 8 Variation of k factor of fly ash at 28 days with various fly ash finenesses

fineness of 3485 cm^2/g (Songpiriyakij 2002) at 7, 28, 90, and 180 days were 0.44, 0.48, 0.58, and 0.62 respectively. The k factor of fly ash with Blaine fineness of 3355 cm^2/g (Oner *et al.* 2002) at 28 and 180 days were 0.48 and 0.54 respectively. These results conform with the tested results (Blaine fineness of 3045 cm^2/g) which showed the k factor of high calcium Class F fly ash was 0.34 at the age of 14 days and increased to 0.38 at the age of 28 days. The k factor of fly ash improved with age as a result of the pozzolanic reaction.

Comparison the k factor and age of curing using various literatures data as shown in Fig. 7 showed that besides the age of curing, the k factor depends on fineness of fly ash. The plot of k factor of fly ash at the age of 28 days with various Blaine finenesses is shown in Fig. 8.

The k factor increases with the increase in the fineness. At the low fineness of 2208-2665 cm^2/g , the k factors were between 0.09-0.21. For the medium finenesses of 3045-3485 cm^2/g , the k factors were between 0.38-0.48. For the high fineness of 5327 and 6645 cm^2/g , the k factors were 0.86 and

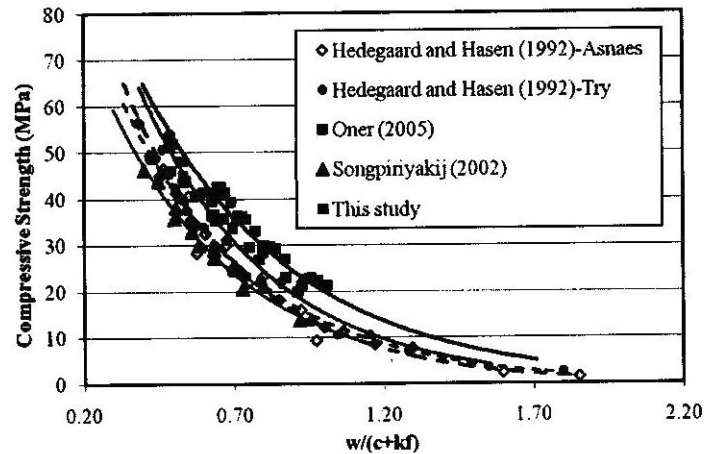


Fig. 9 Variation of compressive strength with $w/(c+kf)$ of fly ash concrete at 28 days

0.62. The increasing of k factor with fineness of fly ash is due a higher pozzolanic reaction from a higher surface area of fly ash particle and a small fly ash particle that filled the voids (Chindaprasirt *et al.* 2005). In addition, Yamamoto *et al.* (2006) also found that all types of fine fly ash (CaO amount up to 8.4%) with high fineness showed higher k factor, and also suggested the linear relationship between gaining rate of k factor and logarithmic time.

From the 28 day k factor of this study, the variation of compressive strength with $w/(c+kf)$ ratio of fly as concrete were plotted compare with various references data in Fig. 9. This shows that the high calcium Class F fly ash concretes can be represented by the compressive strength and the $w/(c+kf)$ ratio similar to the other Class F fly ash with various amount of CaO.

For fly ashes of similar fineness with different CaO contents, the effect of CaO content is not observable. The k factors at the age of 28 days of fly ashes with CaO content of 2.1% and fineness of 3355 cm^2/g ; CaO content of 11.3% and fineness of 3485 cm^2/g ; and CaO content of 16.6% and fineness of 3045 cm^2/g were 0.48, 0.48 and 0.38, respectively. Although, the high CaO content gave low k factor of 0.38, this may be the results of the fineness and the experimental variation. This aspect needs further research and clarification.

For Mae Moh high calcium Class F fly ash in Thailand, the 28 days k factor varied from 0.38 to 0.62 depending on the fly ash fineness. However for the design purpose, it can be recommended that the k factor should be 0.30-0.60 for fly ash replacement between 20-60%.

5. Conclusions

In this experimental, the cement efficiency factor (k factor) of high calcium Class F fly ash was tested. The modified Bolomey's law with linear relationship was used for the analysis of the result of compressive strength of concrete, cement to water ratio (c/w), and fly ash to water ratio (f/w) by using the multi-linear regression to determine the k factor and other constants in the equations. In addition, the results were compared with those of Class F fly ash concretes of other researches. Based on the above results and discussions, the conclusions can be listed as follow.

1. The k factor concept is suitable for high calcium Class F fly ash. It is useful for estimating the

degree of the pozzolanic activity of high calcium Class fly ash and compressive strength of concrete.

2. The k factor of Class F fly ash depends on the characteristics of fly ash and concrete. The important factors are fly ash fineness, age of curing and replacement level. While the effect of the CaO content in Class F fly ash on k factor is small and inconclusive. This subject needs further investigation.

3. Finally, for the design of high calcium Class F Mae Moh fly ash concrete, it is recommended that the k factor should be about 0.30 to 0.60 for fly ash replacement between 20-60% depending on the fly ash fineness.

Acknowledgements

This work was supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, through the Advanced Functional Materials Cluster of Khon Kaen University, and the Thailand Research Fund (TRF) under TRF Senior Research Scholar Contract No. RTA5480004.

References

- ACI Committee 211 (2000), *ACI 211.1-91 Standard practices for selecting proportions for normal, heavyweight and mass concrete*, ACI manual of concrete practice part I.
- Abrams, A.D. (1918), *Design of concrete mixtures*, Structure Materials Research Laboratory, Bulletin 1, Lewis Institute, Chicago.
- ASTM C618-08a. (2008), *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete*, Book of ASTM Standards, Vol. 04.02.
- Bharatkumar, B.H., Narayanan, R., Raghuprasad, B.K. and Ramachandramurthy, D.S. (2001), "Mix proportioning of high performance concrete", *Cement Concrete Compos.*, **23**, 71-80.
- Bolomey, J. (1927), "Durcissement des mortiers et betons", *Bull. Tech. Suisse Romande*, Nos 16, 22 and 24.
- Boonlualoah, S. (2001), *Mix design of Mae Moh fly ash concrete*, Master Thesis of Civil Engineering Graduate School, Kasetsart University, Thailand.
- BS EN 206-1 (2000), *Concrete - Part 1: Specification, performance, production and conformity*, British Standard Institute.
- Chakraverty, S., Himani, Saini and Panigrahi, S.K. (2008), "Prediction of product parameters of fly ash cement bricks using two dimensional polynomials in the regression analysis", *Comput. Concrete*, **5**(5), 449-459.
- Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C. and Sinsiri, T. (2005), "Effect of fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste", *Cement Concrete Res.*, **27**, 425-428.
- Feret, R. (1892), "Sur la compacite des mortiers hydrauliques", *Annales des Ponts et Chaussees*, Serie 7, 4, 5-164.
- Ganesh Babu, K. and Siva Nageswara Rao, G. (1996), "Efficiency of fly ash in concrete with age", *Cement Concrete Res.*, **26**(3), 465-474.
- Hwang, C.L. and Hsieh, S.L. (2007), "The effect of fly ash/slag on the property of reactive powder mortar designed by using fuller's ideal curve and error function", *Comput. Concrete*, **4**(6), 425-436.
- Oner, A., Akyuz, S. and Yildiz, R. (2005), "An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete", *Cement Concrete Res.*, **35**, 1165-1171.
- Papadakis, V.G., Antiohos, S. and Tsimas, S. (2002), "Supplementary cementing materials in concrete, Part II: Fundamental estimation of efficiency factor", *Cement Concrete Res.*, **32**, 1533-1538.
- Papadakis, V.G. and Tsimas, S. (2002), "Supplementary cementing materials in concrete, Part I: Efficiency and

- design", *Cement Concrete Res.*, **32**, 1525-1532.
- Rajamane, N.P., Peter Annie, J. and Ambily, P.S. (2007), "Prediction of compressive strength of concrete with fly ash as sand replacement materials", *Cement Concrete Compos.*, **29**, 218-223.
- Rukzon, S. and Chindaprasit, P. (2008), "Mathematical model of strength and porosity of ternary blend Portland rice husk ash and fly ash cement mortar", *Comput. Concrete*, **5**(1), 1-6.
- Slanicka, S. (1990), "The influence of fly ash fineness on the strength of concrete", *Cement Concrete Res.*, **21**, 285-296.
- Smith, I.A. (1967), "The design of fly ash concrete", *Proceedings Institution of Civil Engineers* **36**, London, April, Vol.36, 769-791.
- Songpiriyakij, S. (2002), *Influence of particle size of fly ash on compressive strength of fly ash concrete*, Ph.D. Dissertation, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand.
- Tang, C.W. (2010), "Hydration properties of cement paste containing high-volume mineral admixtures", *Comput. Concrete*, **7**(1), 17-38.
- Yamamoto, T., Kanazu, T., Nambu, M. and Tanosaki, T. (2006), "Pozzolanic reactivity of fly ash - API method and K-value", *Fuel.*, **85**, 2345-2351.

CC



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Cement & Concrete Composites

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cemconcomp

Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack

Vanchai Sata^a, Apha Sathonsaowaphak^b, Prinya Chindaprasirt^{a,*}

^a Sustainable Infrastructure Research and Development Center, Dept. of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand
^b Program of Construction Technology, Faculty of Industrial Technology, Nakhon Ratchasima Rajabhat University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2011

Received in revised form 24 January 2012

Accepted 25 January 2012

Available online 9 February 2012

Keywords:

Compressive strength

Durability

Bottom ash

Geopolymer

Mortar

ABSTRACT

This paper presents an investigation of the compressive strength and the durability of lignite bottom ash geopolymer mortars in 3% sulfuric acid and 5% sodium sulfate solutions. Three finenesses of ground bottom ash viz., fine, medium and coarse bottom ash were used to make geopolymer mortars. Sodium silicate, sodium hydroxide and curing temperature of 75 °C for 48 h were used to activate the geopolymerization. The results were compared to those of Portland cement and high volume fly ash mortars. It was found that the fine bottom ash was more reactive and gave geopolymer mortars with higher compressive strengths than those of the coarser fly ashes. All bottom ash geopolymer mortars were less susceptible to the attack by sodium sulfate and sulfuric acid solutions than the traditional Portland cement mortars.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

It is known that 0.7–1.1 ton of CO₂ is emitted for every ton of cement produced. Approximately 50% of carbon dioxide emission by cement industry is from the calcination of limestone and the other 40% from combustion of fuel in the kiln, and 10% from transportation and manufacturing operations [1]. In order to reduce the amount of CO₂ emission from the cement industry, the manufacturing process has been improved and the growth in the Portland cement usage has to be reduced. For cement consumption, there are several efforts to reduce the use of cement in concrete. These include the utilization of supplementary cementitious materials such as fly ash, blast-furnace slag, silica fume, metakaolin, natural pozzolans, and biomass ash [2–4]. In the last decade, geopolymer binders have emerged as one of the possible alternative to conventional cement binders for concrete industry [5,6]. Geopolymer is an inorganic binder material and can be produced by a geopolymeric reaction of alkali activating solution with silica and alumina rich source materials from geological origin or pozzolanic materials such as metakaolin, fly ash, and rice husk ash [7]. Geopolymers exhibit many excellent properties such as high early strength, low creep, low shrinkage, and good resistance against acid and sulfate attack in addition to its environment friendliness [8–12].

Bottom ash (BA) is a by-product of the combustion of pulverized coal in the power plants. It is generated from the coagulation of the melting fly ash particles. The BA particles are therefore relatively large. The world production of coal ash was approximately 459 million tons in 1992 [13]. The BA comprises approximately 20% of the coal ash and almost all of it is disposed of as landfill. The annual output of lignite BA at Mae Moh power plant in the north of Thailand is about 0.8 million tons and is disposed of in the landfill and ash ponds which causes an environmental problem. BA contains high silica and alumina contents similar to fly ash. Several researchers [14,15] found that grinding of BA increases its pozzolanic activity and makes it suitable for use as partial replacement in Portland cement. In addition, BA is a suitable source material for making geopolymer [16–18]. Previous researches [19] studied the effects of fineness of BA, sodium hydroxide, sodium silicate, water, and naphthalene-based superplasticizer on workability and strength of geopolymer mortars. The results indicated that the flow and strength of geopolymers were improved with an increase in the fineness of BA.

In this study, the effect of BA fineness on compressive strength and the durability of BA geopolymer mortars in 5% sodium sulfate and 3% sulfuric acid solutions were presented. The results were compared to those of Portland cement mortar, and mortar containing 40% fly ash and ground BA. The obtained data of this work would be beneficial for the utilization of BA in the geopolymer mortar and concrete. This should lay a good foundation for the increased use of BA and thus lead to the reduction in the cement consumption and environmental problems.

* Corresponding author. Tel.: +66 4320 2355; fax: +66 4320 2355/12.

E-mail address: prinya@kku.ac.th (P. Chindaprasirt).

2. Experimental details

2.1. Materials

Materials used in this study consisted of Portland cement Type I (OPC), fly ash (FA), and lignite bottom ash (BA) from Mae Moh power plant in northern Thailand. The chemical and mineral compositions are summarized in Table 1 and Fig. 1, respectively and the physical properties of these materials are shown in Table 2.

The specific gravity of cement was 3.18 with the median particle size (d_{50}) of 17.3 μm . The major oxide ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) of the FA was 74.7% which is higher than the minimum requirement (70%) specified by ASTM C 618 [20] for Class F fly ash. The XRD pattern of FA shows substantial amorphous phase with some peaks of crystals of anhydrite, lime, magnesioferrite, quartz, and mullite. In order to study the effect of BA fineness, three finenesses of ground BA viz., fine BA (FBA), medium BA (MBA) and coarse BA (CBA) with corresponding median particle sizes of 15.7, 24.5 and 32.2 μm and Blaine finenesses of 5300, 3400 and 2100 cm^2/g , respectively were used. The mineral compositions of FBA, MBA, and CBA were similar suggesting that the grinding of BA had little effect on the crystallinity. Sodium silicate solution (NS) with 13.8% Na_2O , 32.2% SiO_2 and 54.0% H_2O , and 10 molar (M) sodium hydroxide (NH) solution were used as alkaline activators. A local river sand with specific gravity of 2.62 and fineness modulus of 2.85 was used for making the mortar.

2.2. Mix proportions and mixing

In order to study the resistance of lignite BA geopolymer mortars on sulfuric acid attack and to compare the results to cement mortar, three Portland cement mortars and three geopolymer mortars were used. The mix proportions are shown in Table 3.

For cement mortar (PC, PFA40, and PFBA40), the ratio of a binder material to fine aggregate was set at 1–2.75 by weight. The PC mortar consisted of only OPC as cementitious materials. The PFA40 and PFBA40 mixes were Portland cement mortars with OPC replaced by FA and FBA at the dosage of 40% by weight of binder. The mortars were mixed and the flows were determined in accordance with the procedure given in ASTM C 1437 [21].

The BA to sand ratio of 1–2.75, liquid alkaline/BA ratio of 0.597 and NS/NH ratio of 1.50 were the geopolymer mortar mix proportions used. GFBA, GMBA, and GCBA were geopolymer mortars made from FBA, MBA, and CBA, respectively. The mixing of geopolymer mortar was done in a controlled room at 25 °C. The BA was mixed with NH for 5 min to allow the leaching of silica and alumina ions [22]. Sand was then incorporated and mixing was done for 5 more minutes. This was followed by the addition of NS with a final mixing of 5 min. After mixing, the flows of BA geopolymer mortars were tested.

Table 1
Chemical composition of materials.

Chemical composition (%)	OPC	FA	FBA	MBA	CBA
SiO_2	21.5	38.7	39.3	40.3	35.5
Al_2O_3	4.5	20.7	21.3	17.4	16.8
Fe_2O_3	3.1	15.3	13.5	13.6	15.1
CaO	62.7	16.6	16.5	11.8	13.3
MgO	1.1	1.5	2.6	7.6	8.4
Na_2O	1.5	1.2	1.0	2.8	3.8
K_2O	0.7	2.7	2.1	1.5	1.8
TiO_2	0.1	0.4	0.4	0.3	0.3
P_2O_5	–	0.2	0.2	0.2	0.2
SO_3	3.5	2.6	1.5	–	–
LOI	1.3	0.1	1.4	4.4	4.7

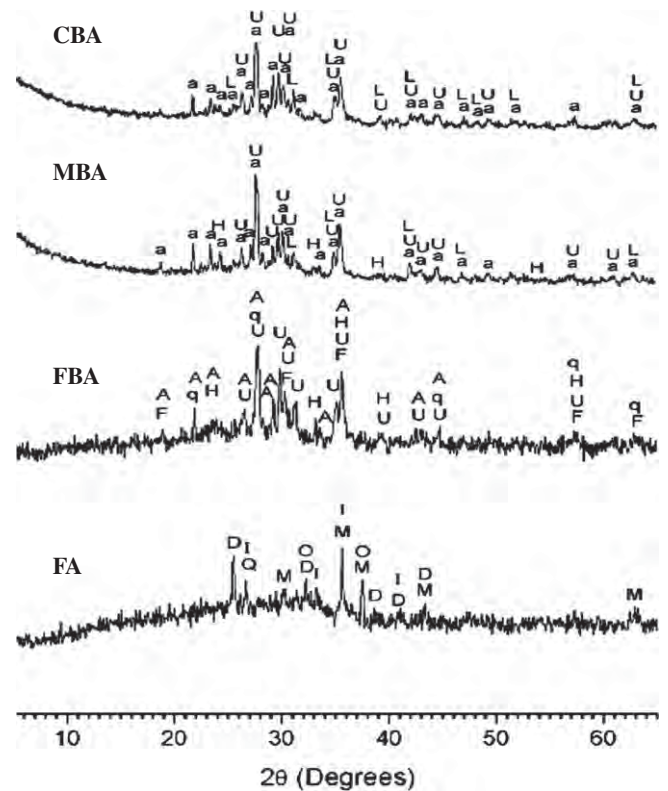


Fig. 1. The XRD pattern of materials; D-anhydrite: CaSO_4 ; O-lime: CaO ; A-anorthite, Na-rich intermediate: $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$; F-magnetite: Fe_3O_4 ; H-hematite: Fe_2O_3 ; Q-quartz: SiO_2 ; U-augite, Al-rich: $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$; I-Mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Table 2
Physical properties of materials.

Sample	Specific gravity	Median particle size, d_{50} (μm)	Blaine fineness (cm^2/g)	Retained on a sieve No. 325 (%)
OPC	3.18	17.3	3400	9
FA	2.51	37.1	2100	33
FBA	2.89	15.7	5000	3
MBA	2.87	24.5	3400	18
CBA	2.86	32.2	2100	33

2.3. Testing detail

2.3.1. Compressive strength test

The cement mortars were cast in 50 × 50 × 50 mm cube molds. The specimens were cover with damp cloth and polyurethane sheet for moist curing. They were demolded at one day and stored in water at 23 ± 2 °C until the testing age. For geopolymer mortars, they were placed into the 50 × 50 × 50 mm cube molds and wrapped with cling film to avoid the moisture lost and left in the laboratory for 1 h and then temperature cured at 75 °C for 48 h [19]. The specimens were demolded and kept in the controlled room at 23 ± 2 °C and 50% RH until the testing age. All samples were tested for compressive strength at 7, 28, 90, 180 and 360 days in accordance with ASTM C 109 [23]. The reported compressive strengths were the average of three samples.

2.3.2. Sulfate resistance

In order to determine the durability of geopolymer mortar, the expansions of mortar bars immersed in sodium sulfate solution were tested. Mortar bars with 25 × 25 × 285 mm in dimension

Table 3
Mix proportions of mortars.

Mix	Type of fly ash	OPC (g)	FA (g)	BA (g)	NS (g)	NH (g)	Water (g)	Sand (g)	Flow (%)
PC	–	100	0	0	0	0	47	275	114
PFA40	FA	60	40	0	0	0	47	275	146
PFBA40	FBA	60	0	40	0	0	47	275	112
GFBA	FBA	0	0	100	35.8	23.9	0	275	62
GMBA	MBA	0	0	100	35.8	23.9	0	275	51
GCBA	CBA	0	0	100	35.8	23.9	0	275	35

Note: 10 M of NH, liquid alkaline/BA = 0.597, NS/NH = 1.50.

were prepared in accordance with the procedures given in Section 2.3.1 and ASTM C 1012 [24]. The mortar bars were immersed in 5% sodium sulfate solution and were tested for expansions. The sulfate solution was replaced with fresh solution after the immersion of 7, 14, 28, 56, 84, 120 and 240 days.

2.3.3. Sulfuric acid resistance

The sulfuric acid resistances of mortars were tested by modified test method B in accordance with ASTM C 267 [25]. The 50 × 50 × 50 mm cube mortar specimens were immersed in 3% sulfuric acid solution. After immersed time of 7, 14, 28, 56, 84, and 120 days in the sulfuric acid, the samples were brushed softly under water with a nylon brush to remove loose surface debris before weighting. The weight losses of specimens after immersion in the acid were evaluated. The sulfuric acid solution was replaced with fresh solution after the immersions of 7, 14, 28, 56, 84, and 120 days.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

The results of the compressive strength tests of mortars are summarized in Table 4 and Fig. 2. The compressive strength of cement mortars (PC, PFA40, and PFBA40) increased with the curing age in accordance with the strength development of Portland cement. For example, the compressive strengths of PFBA40 mortar at 7, 28, 90, 180, and 360 days were 31.5, 43.5, 63.5, 68.5, and 71.5 MPa, respectively. The strength development of geopolymer mortars (GFBA, GMBA, and GCBA) increased at a lower rate compared to those of Portland cement mortars. This was due to the fact that the curing at temperature of 75 °C for 48 h increased the early age compressive strengths [26].

The development of compressive strength was also affected by the BA fineness. The use of FBA in geopolymer mortar seemed to give higher compressive strengths than those of the coarser ones. Since, the BA with high fineness and high surface areas could dissolve more silica and alumina [19] and thus resulted in the increase in geopolymerization and compressive strength. In addition, a large portion of as-received BA particles were porous and contributed to the low strength of geopolymer mortars [12]. Grinding helped destroy the pores of BA particles and thus improved the strength of geopolymer mortars [19]. The compressive strengths

Table 4
Compressive strengths of mortars.

Mix	Compressive strength (MPa)				
	7 D	28 D	90 D	180 D	360 D
PC	44.7	47.4	54.0	68.0	68.5
PFA40	23.0	44.5	57.5	58.5	71.5
PFBA40	31.0	43.5	63.5	68.6	71.5
GFBA	48.5	54.5	51.5	61.5	55.5
GMBA	46.0	48.0	46.5	49.5	39.5
GCBA	43.0	40.0	32.5	35.0	36.5

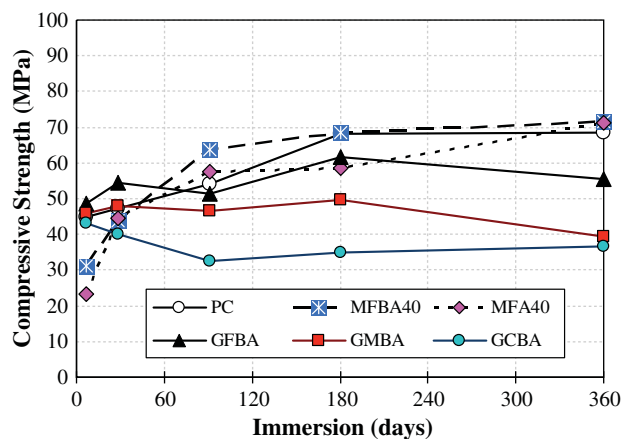


Fig. 2. Compressive strength of mortars and time of curing.

of GFBA mortars at 7, 28, 90, 180 and 360 days were 48.5, 54.5, 51.5, 61.5 and 55.5 MPa, respectively. For the coarser BA, the compressive strengths of GCBA mortars at the same ages were 43.0, 40.0, 32.5, 35.0 and 36.5 MPa, respectively.

3.2. Resistance to sodium sulfate attack

The results of the length change of mortars bars subjected to 5% Na₂SO₄ solution are shown in Fig. 3. The early-age expansions of PFA and PFBA mortars immersed in sodium sulfate solution were higher than that of OPC mortar due to the lower strengths of the PFA and PFBA mortars compared to that of OPC mortar. After 105 days of immersion, the expansions of PC mortar exceeded those of the PFA40 and PFBA40 mortars. This was due to the incorporation of pozzolanic materials in the mixture which helped

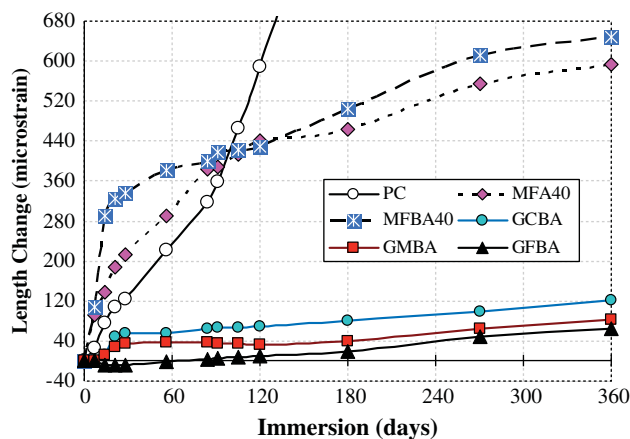


Fig. 3. Length change of mortars after immersion in 5% Na₂SO₄ solution.

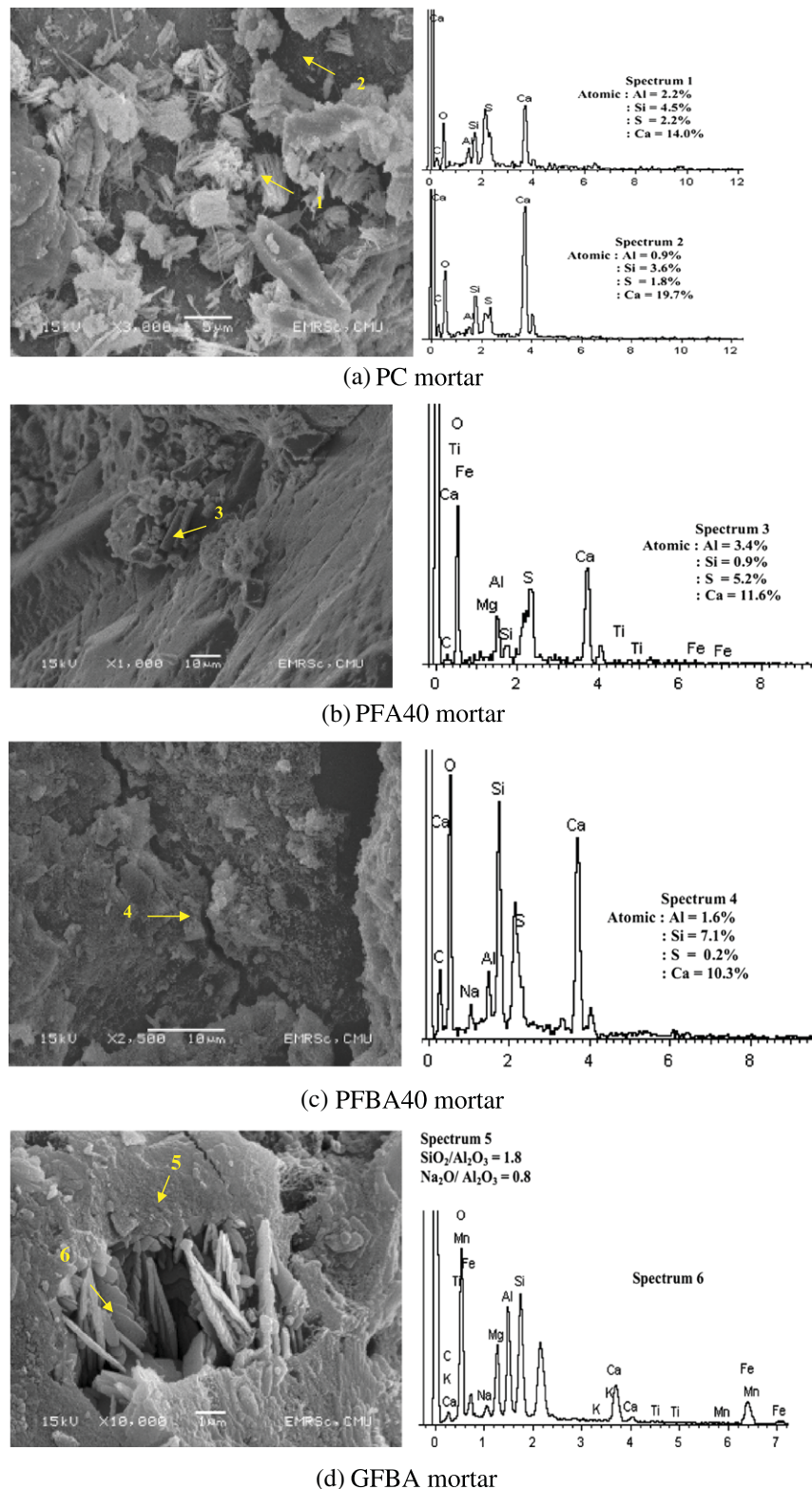


Fig. 4. SEM image and EDX spectrum of mortars after 270-day immersion in 5% Na₂SO₄ solution.

decrease the amount of Ca(OH)₂ and the total amount of calcium in the matrices of the PFA40 and PFBA40 mortars.

In case of the geopolymer mortars, the BA geopolymer mortars gave excellent resistance to sodium sulfate attack. After exposure to 5% Na₂SO₄ solution for 360 days, the length changes of geopolymer mortars were only 65–121 microstrain, while those of the

PFA40 and PFBA40 mortars were 595 and 648 microstrain, respectively. The PC mortar exhibited the highest expansion of 7600 microstrain. The high deterioration of cement based mortars were due to the reaction of sulfate with calcium hydroxide and calcium monosulfoaluminate to form gypsum and ettringite which could lead to strength loss, expansion, cracking, and scaling of

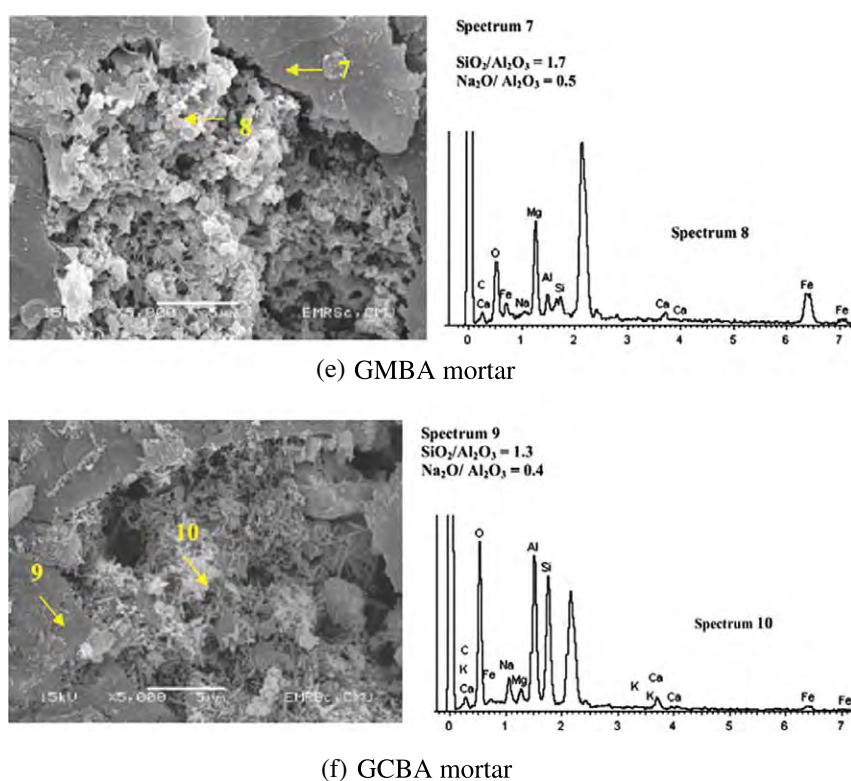


Fig. 4 (continued)

the surface layers in mortar [27,28]. The geopolymer mortars, however, exhibited a different mechanism. The main geopolymerization products were different from Portland cement hydration products and were less susceptible to sulfate attack compared to the normal cement hydration product. Bakharev [10] found the good performance of fly ash based geopolymer in sodium and magnesium sulfate solutions and attributed this to a more stable cross-linked aluminosilicate polymer structure.

The microstructures of the matrices near the external surface of mortars after 270 days of immersion in 5% Na_2SO_4 solution were studied using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Analysis (EDX) and the results are shown in Fig. 4. The SEM of cement based mortars (Fig. 4a) showed some cracks and the presence of ettringite in the samples. The EDX spectrum at area 1 showed the existence of the ettringite which could be observed in substantial quantity. The EDX spectrum at area 2 showed the background of the normal hydration products of calcium silicate and calcium aluminate hydrate. The sulfate attack on the cement matrix was associated with the ettringite and gypsum formation and the decalcification. At pH of 12–12.5 only ettringite formation took place and at pH of 8.0–11.5 gypsum formation and decalcification occurred [29]. For the PFA40 and PFBA40 mortars (Fig. 4b and c), the needle-like crystals of ettringite were not easily seen. The mass of hydration products of calcium silicate and aluminate hydrates remained intact. The contents of Ca were slightly lower at around 10.3–11.6% as compared to the values of 14–19.7% for the normal Portland cement hydration products. The attack on the $\text{Ca}(\text{OH})_2$, calcium sulfoaluminates, and the CSH with a high C/S ratio in hardened PC paste resulted in a very porous layer whereas the attack on the low C/S CSH resulted in a protective layer of silica gel [30]. The Portland cement mortars containing pozzolans such as fly ash and rice husk ash with low calcium content, therefore, were more durable to the sulfate attack than the conventional Portland cement mortars [31].

The microstructure of BA geopolymer mortars are shown in Fig. 4d–f. The EDX spectrum showed the presence of unreacted BA particles (with the usually observed Al, Si, Fe, O, Ca, Mg, and

Table 5
Weight change of mortars after immersion in 3% of H_2SO_4 .

Mix	Weight loss (%)						
	0 D	7 D	14 D	28 D	56 D	84 D	120 D
PC	0.0	−9.8	−23.1	−42.2	−66.5	−85.9	−95.7
PFA40	0.0	−1.7	−7.7	−26.1	−48.4	−71.7	−91.8
PFBA40	0.0	−0.1	−1.4	−7.3	−28.5	−52.5	−77.2
GFBA	0.0	−1.2	−2.0	−2.5	−2.8	−3.2	−3.6
GMBA	0.0	0.0	−0.4	−0.9	−1.0	−1.3	−1.7
GCBA	0.0	−0.1	−0.4	−0.8	−0.9	−1.1	−1.4

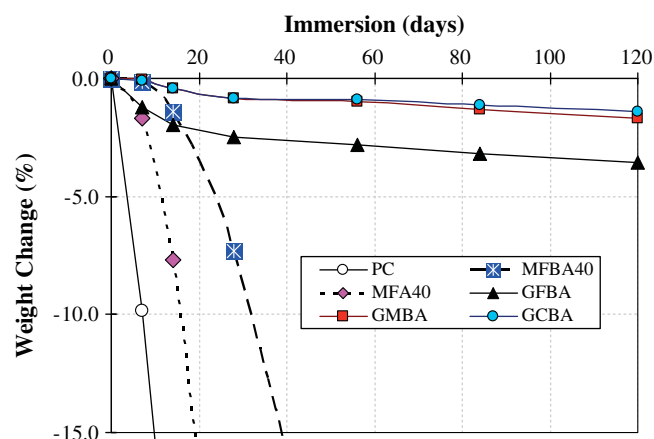


Fig. 5. Weight loss of mortar specimens after 120-day immersion in 3% H_2SO_4 solution.

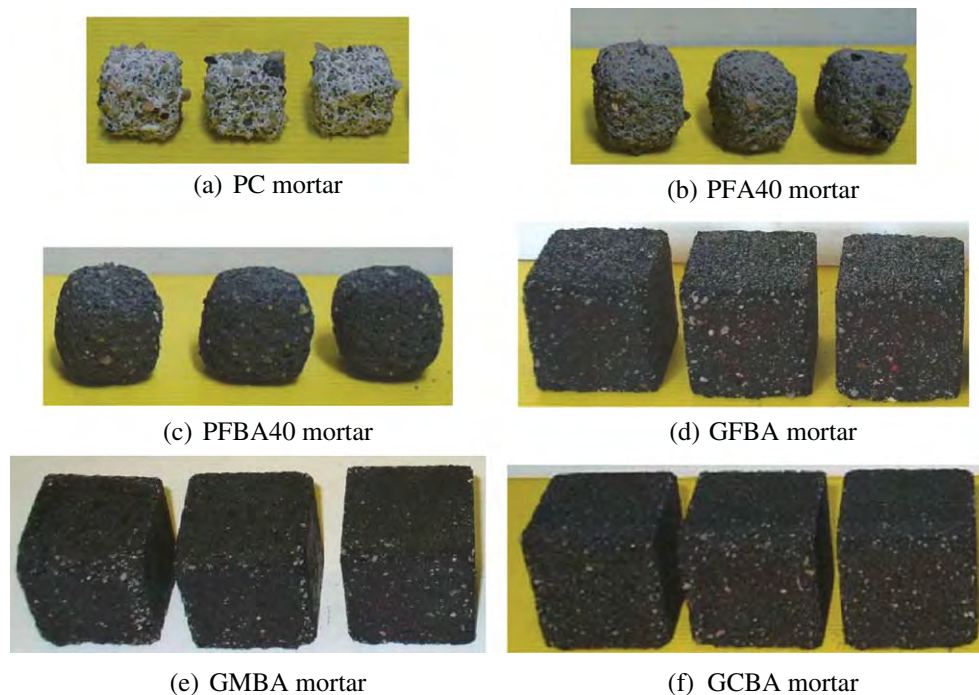


Fig. 6. Physical appearance of mortar specimens after 120-day immersion in 3% H_2SO_4 solution.

Na elements) embedded in the geopolymer matrix. These elements were the basic elements of the source BA. As compare to Portland cement mortar, this system contained significantly lower Ca content. The needle-shape like particles were also presented but only in a limited amount and could be observed in the some of the available space as shown in Fig. 4f. These needle-shape like particles were from the calcium presented in the source material as the BA was a high calcium lignite coal ash. The results confirmed that the main geopolymerization products were less susceptible to sulfate attack compared to the normal Portland cement product.

3.3. Resistance to sulfuric acid attack

Table 5 and Fig. 5 show the relationship between the weight change due to sulfuric acid attack on mortars and the immersed time. As for cement based mortars, their weight losses were due primarily on the reaction between calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presented in the specimens and the acid, which can induce tensile stress, resulting in cracking and scaling of mortar. Among the cement based mortars, the PFA40 and PFBA40 mortars exhibited higher acid resistance than that of PC mortar. After 120 days of immersion in sulfuric acid solution, the weight loss of PFA40 and PFBA40 mortars were 91.8% and 77.2%, respectively, while that of PC mortar was 95.7%. The small particles of these ashes allowed a denser packing of the mixture. In addition, the siliceous compounds in FA and FBA reacted with free lime to form a more stable product of C–S–H that further filled the pores in mortars [32]. Therefore, mortars containing FA and FBA yielded lower weight loss than PC mortar.

Compared to the cement based mortars, the weight losses of all of geopolymer mortars were much lower. After 120 days of immersion, GFBA, GMBA and GCBA mortars had lost only 3.6%, 1.7%, and 1.4% of their weights, respectively. The geopolymer mortars had low weight loss under acid attack due to the low water absorption of these binders and also to their low calcium (Ca) contents compared to those of cement based mortars [33]. This result conformed with that of Thokchom et al. [34] who reported that after exposure

in sulfuric acid solution for 18 weeks, the fly ash based geopolymer mortars showed a very low weight loss in the range from 0.41% to 1.23% of the initial weight. In addition, Bakharev [9] studied the resistance of fly ash geopolymer materials against 5% acetic and sulfuric acids up to 5 months exposure and found that geopolymer materials had better resistance than cement based specimens. Fig. 6 shows the physical appearance of the mortar specimens after 120 days of immersion. The cement mortars were severely deteriorated, while the geopolymer mortars seemed to be slightly damaged at the surface and around the edges of specimens.

The SEM and EDX spectrum of mortars after 120 days of immersion in 3% sulfuric acid solution are shown in Fig. 7. The EDX spectrums at areas 1 and 2 of Fig. 7a–c revealed the presence of elongated crystalline structures of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as indicated by the large presences of Ca, O, and S. The PC mortar had soft white depositions on the surface and became very porous after exposure to sulfuric acid. In the PFA40 mortar after the acid attack (Fig. 7b), abundant gypsum crystals could be seen in the morphological features similar to PC mortar. For the PFBA40 mortar (Fig. 7c), the results confirmed that the low calcium hydration products were more durable in the acid environment compared to that of high calcium hydration products in PC mortar.

The geopolymer mortars showed some delaminations at the surface, but the damage was significantly less than the cement based mortars as shown in Fig. 7d–f. The presence of CaSO_4 was also observed at the surface. The geopolymer mortars showed better performance than the cement based mortars when exposed to sulfuric solution due to difference in chemical and phase compositions [35]. The major components from the EDX spectrum of geopolymer mortars in the deterioration area were Si, Ca, Al, Mg, and O. The ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ varied between 11.5–15.7 and 0.2–0.3, respectively. The high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and low $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio after deterioration were due to the leaching of Al and Na from geopolymer structure in the presence of sulfuric acid solution. This result conformed to the work of Bakharev [9] which reported that after the exposure to sulfuric acid, there was an increase of the Si/Al ratio in the fly ash based geopolymer.

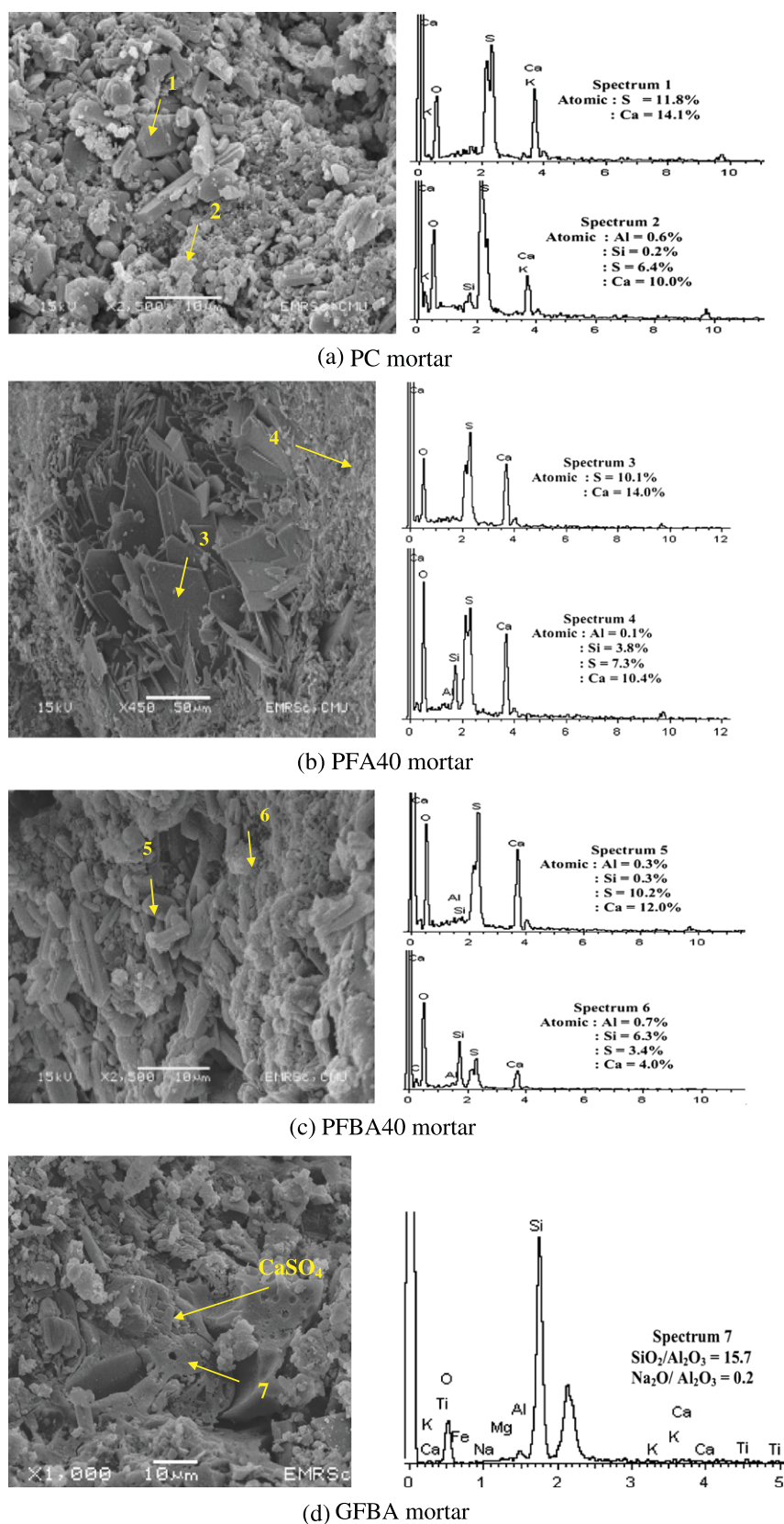


Fig. 7. SEM images and EDX spectrum of mortars after 120-day immersion in 3% H₂SO₄ solution.

Among geopolymer mortars, GCBA mortar performed significantly better than the others and showed the lowest SiO₂/Al₂O₃ ratio of 11.5. The fine BA with high surface area was more susceptible to the attack in sulfuric acid solution and thus GFBA mortar seems

to deteriorate more as compared with GMBA and GCBA mortars. It is likely that the coarse BA underwent less geopolymerization and less hydration associated with the calcium as compared to those of the fine BA as indicated by the strength results. The

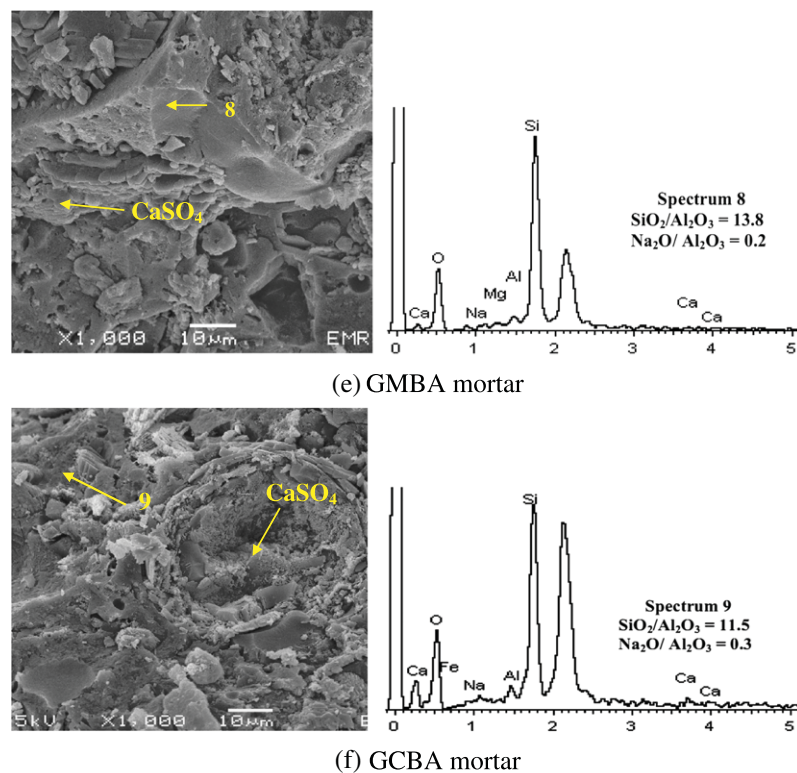


Fig. 7 (continued)

calcium hydration product was susceptible to the attack of the acid solution and if present in large quantity should cause the deterioration of the mortar. Hence the coarse BA geopolymer mortars performed better in the acid solution as compared to the fine BA geopolymer mortars. The good performance of Portland cement mortars containing coarse fly ash immersed in sulfuric acid as compared to that containing fine fly ash was also reported [36].

4. Conclusions

This study presents the investigations of the resistance on sulfuric acid and sulfate solutions of OPC and FA mortars, and BA geopolymer mortars. Based on the results, the following conclusions can be drawn.

- (1) The compressive strengths of BA geopolymer mortars were improved with increasing the fineness of BA.
- (2) The BA geopolymer mortars were less susceptible to the attack by 5% sodium sulfate solutions compared to the Portland cement based system.
- (3) The deterioration of BA geopolymer mortars immersed in 3% sulfuric acid solution also showed better performance than those of PC mortars and mortars containing 40% of FA and FBA. All BA geopolymer mortars showed weight loss less than 3.6% at 120 days.
- (4) The better performance of the geopolymer mortars in the sulfate and sulfuric solutions were due to the more stable cross-linked aluminosilicate polymer structure as compared to the normal Portland cement hydration structure.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial supports from the Electricity Generating Authority of Thailand (EGAT), the Higher Education Research Promotion and National Research Uni-

versity Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, through the Advanced Functional Materials Cluster of Khon Kaen University and the Thailand Research Fund (TRF) under the TRF Senior Research Scholar, Grant No. RTA5480004.

References

- [1] Bosoaga A, Masek O, Oakley JE. CO₂ capture technologies for cement industry. *Energy Proced* 2009;1:133–40.
- [2] Zhang MH, Lastra R, Malhotra VM. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cem Concr Res* 1996;26(6):963–77.
- [3] Kiattikomol K, Jaturapitakkul C, Songpiriyakij S, Chutubtim S. A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials. *Cem Concr Compos* 2001;23(4–5):335–43.
- [4] Sata V, Jaturapitakkul C, Rattanashotinunt C. Compressive strength and heat evolution of concretes containing palm oil fuel ash. *J Mater Civil Eng* 2010;22(10):1033–8.
- [5] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cem Concr Res* 1999;29:1323–9.
- [6] Chindapasirt P, Rattanasak U, Jaturapitakkul C. Utilization of fly ash blends from pulverized coal and fluidized bed combustions in geopolymeric materials. *Cem Concr Compos* 2011;33(1):55–60.
- [7] Davidovits J. Geopolymer: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 1991;37:1633–56.
- [8] Davidovits J. Properties of geopolymer cements. In: *Proceedings of first international conference on alkaline cements and concretes*, vol. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine; 1994. p. 131–49.
- [9] Bakharev T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem Concr Res* 2005;35:658–70.
- [10] Bakharev T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem Concr Res* 2005;35:1233–46.
- [11] Temuujin J, Minjigmaa A, Lee M, Chen-Tan N, van Riessen A. Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions. *Cem Concr Compos* 2011;33(10):1086–91.
- [12] Chindapasirt P, Chareerat T, Sirivivatnanon V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem Concr Compos* 2007;29:224–9.
- [13] Manz OE. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel* 1997;76(8):691–6.
- [14] Cheriaf M, Rocha JC, Pera J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. *Cem Concr Res* 1999;29:1387–91.
- [15] Jaturapitakkul C, Cheerarat R. Development of bottom ash as pozzolanic material. *J Mater Civil Eng* 2003;15:48–53.

- [16] Slavik R, Bednarik V, Vondruska M, Nemec A. Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash. *J Mater Process Technol* 2008; 265–70.
- [17] Chindaprasirt P, Jaturapitakkul C, Chalee W, Rattanasak U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Manage* 2009;29(2):539–43.
- [18] Hu H, Li Q, Shen L, Wang W, Zhai J. Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes. *J Hazard Mater* 2010;198–204.
- [19] Sathonsaowaphak A, Chindaprasirt P, Pimraksa K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *J Hazard Mater* 2009;168(1):44–50.
- [20] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 618. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use mineral admixture in portland cement concrete; 2003.
- [21] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 1437. Standard specification for flow of hydraulic cement mortar; 2003.
- [22] Rattanasak U, Chindaprasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng* 2009;22(12):1073–8.
- [23] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 109. Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens); 2003.
- [24] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 1012. Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution; 2003.
- [25] American Society for Testing and Materials (ASTM) C 267. Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer concretes; 2003.
- [26] Rovnanik P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr Build Mater* 2010;24: 1176–83.
- [27] Yang S, Zhongzi X, Mingshu T. The process of sulfate attack on cement mortars. *Adv Cem Based Mater* 1996;4:1–5.
- [28] Snelson DG, Kinuthia JM. Resistance of mortar containing unprocessed pulverised fuel ash (PFA) to sulphate attack. *Cem Concr Compos* 2010;32:523–31.
- [29] Shi C, Stegemann JA. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cem Concr Res* 2000;30:803–8.
- [30] Khatri RP, Sirivivatnanon V, Yang JL. Role of permeability in sulphate attack. *Cem Concr Res* 1997;27:1179–89.
- [31] Chindaprasirt P, Kanchanda P, Sathonsaowaphak A, Cao HT. Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash. *Constr Build Mater* 2007;21:1356–61.
- [32] Aydin S, Yazici H, Yigiter H, Baradan B. Sulfuric acid resistance of high-volume fly ash concrete. *Build Environ* 2007;42:717–21.
- [33] Pacheco-Torgal F, Jalali S. Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders. *Mater Struct* 2010;4(1):65–70.
- [34] Thokchom S, Ghosh P, Ghosh S. Resistance of fly ash based geopolymer mortars in sulfuric acid. *J Eng Appl Sci* 2009;4(1):65–70.
- [35] Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cem Concr Res* 2003;33:1607–11.
- [36] Chindaprasirt P, Homwuttiwong S, Sirivivatnanon V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cem Concr Res* 2004;34:1087–92.

Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems

Prinya Chindaprasirt · Pre De Silva ·
Kwesi Sagoe-Crentsil · Sakonwan Hanjitsuwan

Received: 13 December 2011 / Accepted: 16 February 2012 / Published online: 3 March 2012
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

Abstract This study investigates the effect of silica and alumina contents on setting, phase development, and physical properties of high calcium fly ash (ASTM Class C) geopolymers. The characteristic rapid setting properties and, hence, limited workability range of high calcium fly ash geopolymers has restricted both development and potential application of these binder systems compared to conventional geopolymer binders derived from bituminous coal, i.e., (ASTM Class F) sources or from calcined kaolin feedstocks. For this study, control of setting and hardening properties were investigated by adjusting $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the starting mix, via series of mixes formulated with varying SiO_2 or Al_2O_3 contents to achieve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the range 2.87–4.79. Foremost is the observation that the effect of varying silica and alumina in high calcium fly ash systems on setting and hardening properties is markedly different from that observed for traditional Class F geopolymer systems. Overall, increases in either silica or alumina content appear to shorten the setting time of high calcium-based systems unlike conventional geopolymer

systems where increasing Al_2O_3 accelerates setting. The setting process was associated primarily with CSH or CASH formation. Furthermore, there appears to be a prevailing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio that prolongs setting, rather than Ca^{2+} ion content itself, while NASH primarily contributes to strength development. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios in the range of 3.20–3.70 resulted in products with highest strengths and longest setting times. These results suggest that initial predominance of Ca^{2+} ions and its reactions effectively help maintaining a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio at which amorphous geopolymer phase is stable to influence setting and initial strength development.

Introduction

Fly ash is the fine portion of coal combustion by-products produced at power generating stations and collected from flue gases by electrostatic precipitators [1]. In Thailand, the annual output of lignite fly ash from Mae Moh Power Station is around 3.0 million tons. Around 1.2 million tons are left over and discarded at landfill sites as a waste material [2]. Nevertheless, the chemical composition and reactivity of fly ash makes it suitable for many new product development applications, especially as a cementitious material. Since the major components of fly ash are silica (SiO_2 , 60–65 wt%) and alumina (Al_2O_3 , 25–30 wt%) [3], it is being considered as the main raw material for inorganic polymer (geopolymer) synthesis.

Geopolymers are obtained by alkaline activation of aluminosilicate materials. A vast number of researches have been published on fly ash-based geopolymer systems. The effect of parameters such as particle size [4–6], reactive SiO_2 , and Al_2O_3 content of fly ash [7–9], concentration and type of alkaline activator [8, 10, 11, 13], curing conditions

P. Chindaprasirt · S. Hanjitsuwan
Department of Civil Engineering, Sustainable Infrastructure
Research and Development Center, Khon Kaen University,
Khon Kaen, Thailand

P. De Silva (✉)
School of Arts and Sciences, Australian Catholic University,
North Sydney, Australia
e-mail: pre.desilva@acu.edu.au

K. Sagoe-Crentsil
CSIRO Materials and Engineering, Highett, VIC, Australia

K. Sagoe-Crentsil
Faculty of Engineering & Industrial Sciences, Swinburne
University of Technology, Hawthorn, VIC, Australia

[10–12, 14] on the physical and chemical properties of fly ash-based geopolymers has been studied in detail.

Depending on the composition of original coal, fly ash can sometimes contain considerable high amount calcium oxide (>20 wt%) and is categorized as Class C fly ash from lignite coal sources. Calcium oxide gives fly ash pozzolanic properties and, relatively shorter setting times. A few studies have been reported on geopolymer systems based on Class C fly ash [15, 16]. It has been shown that the activator (NaOH) concentration, mixing procedure, and mixing time change the leaching characteristics of fly ash [13]. In addition to the aluminosilicate geopolymer phase, the microstructure of the resulting product of alkali activated Class C fly ash included a calcium silicate hydrate (CSH) phase, similar to that obtained during hydration of Portland cement [5, 17, 18] as well as traces of gismondine (calcium aluminosilicate zeolite) [15]. Ettringite was also identified as a hydration product when a mixture of Class C fly ash and Portland cement was subjected to alkaline activation [16].

The main concern when Class C fly ash is used in geopolymer synthesis is its rapid setting property and hence low workability. In general, at room temperature, final setting can be achieved within 1–2 h. The setting is believed to be due to the rapid formation of CSH phase [17]. The incorporation of admixtures such as CaCl_2 to geopolymer systems was found to accelerate setting with the formation of CSH and CaCO_3 phases while Na_2SO_4 acts as a set retarder [17]. The addition of extra water has been also reported to improve workability more than conventional superplasticizers [16].

Calcium sources are generally used to accelerate the setting of low calcium fly ash-based geopolymers [19] and metakaolin-based geopolymer systems [20, 21]. The coexistence of CSH phase with the geopolymeric gel has been shown to improve the mechanical properties of the final product [19]. The role of calcium sources such as ground granulated blast furnace slag (GGBFS), cement, wollastonite (CaSiO_3), and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on mechanical properties of metakaolin geopolymer is reported elsewhere [20]. Specifically, the effects of different calcium silicate sources on geopolymerization seem to be highly dependent on the crystallinity and thermal history of the calcium silicate sources, as well as the alkalinity of the alkaline activator.

The effect of alumina and silica on conventional geopolymer systems has also been reported. Increases in Al_2O_3 , tend to accelerate the setting of geopolymers while addition of SiO_2 inhibits the setting [22]. Nevertheless, increased SiO_2 content tends to produce microstructures with low porosity and hence enhance the strength of geopolymers [22, 23]. The effect of nano-scale silica in improving physical properties of cementitious systems has also been reported with Portland cement systems [24].

This study specifically examines the effects of silica derived from two separate sources i.e., nano-silica and rice husk ash (RHA), and alumina (nano-alumina) on the setting, microstructure, phase development, and physical properties of high calcium fly ash-based geopolymer systems.

Materials and methods

Materials

Lignite-based high calcium fly ash (mean particle size of 13.67 μm) supplied from the Mae Moh Power station in Northern of Thailand was used as the main silicate and aluminate source. The nano-silica (12 nm), RHA (125 μm), and nano-alumina (13 nm) were used as additional SiO_2 and Al_2O_3 sources, respectively. The chemical compositions of the materials used are shown in Table 1. Sodium silicate with 28.70% SiO_2 , 8.90% Na_2O , and 62.50% H_2O by weight and NaOH were used as the alkaline activators.

Geopolymer synthesis

Mix formulation $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.17\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.80\text{SiO}_2 \cdot 11.45\text{H}_2\text{O}$ was used as the control mix. (This formulation provides the accepted molar ratios for ordinary geopolymers, especially $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, with the lowest possible amount of H_2O to get the maximum consistency of paste). The control mix was prepared using fly ash, sodium silicate, and NaOH in required quantities. The other mixtures were prepared by keeping the fly ash and water content constant, but changing the silica and alumina contents, by adding nano-silica, RHA, or nano-alumina as shown in Table 2. The molar quantities of silica and alumina additions were in the range of 4.80–5.60 and 1.17–1.87, respectively.

In the preparation of mixtures, fly ash and other solids (RHA, nano silica, or alumina) were first mixed for 5 min and then mixed with required amount of 10 M NaOH solution until a homogeneous mixture was obtained. Finally,

Table 1 Chemical composition of starting materials

Chemical composition (wt%)	Fly ash	Nano-silica	RHA	Nano-alumina
SiO_2	35.21	99.00	95.92	–
Al_2O_3	16.57	–	0.13	99.00
Fe_2O_3	13.66	–	0.30	–
CaO	25.52	–	0.72	–
Na_2O	2.73	–	0.21	–
K_2O	1.99	–	2.07	–
MgO	3.28	–	0.08	–
Other oxide	1.04	1.00	0.57	1.00

Table 2 Mixture formulations of fly ash geopolymer pastes

Added SiO ₂ or Al ₂ O ₃ amount (moles)	Molar composition	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	CaO/Al ₂ O ₃
Control mix	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.00	0.21	0.85	0.69	2.81
0.14SiO ₂ (nano-SiO ₂)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .4.94 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.22	0.20	0.85	0.67	2.81
0.18SiO ₂ (nano-SiO ₂)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .4.98 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.26	0.20	0.85	0.66	2.81
0.25SiO ₂ (nano-SiO ₂)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .5.05 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.32	0.20	0.85	0.65	2.81
0.14SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .4.94 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.22	0.20	0.85	0.67	2.81
0.18SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .4.98 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.26	0.20	0.85	0.66	2.81
0.25SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .5.05 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.32	0.20	0.85	0.65	2.81
0.50 SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .5.30 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.53	0.19	0.85	0.62	2.81
0.80 SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O.1.17Al ₂ O ₃ .5.60 SiO ₂ .11.45H ₂ O	4.79	0.18	0.85	0.59	2.81
0.20 Al ₂ O ₃	Na ₂ O.1.37Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	3.50	0.21	0.78	0.69	2.40
0.30 Al ₂ O ₃	Na ₂ O.1.47Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	3.27	0.21	0.68	0.69	2.24
0.33 Al ₂ O ₃	Na ₂ O.1.50Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	3.20	0.21	0.67	0.69	2.19
0.50 Al ₂ O ₃	Na ₂ O.1.67Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	2.87	0.21	0.60	0.69	1.97
0.70 Al ₂ O ₃	Na ₂ O.1.87Al ₂ O ₃ .4.80 SiO ₂ .11.45H ₂ O	2.57	0.21	0.53	0.69	1.76

sodium silicate solution was added to the mixture and mixed for further 5 min. Alkali-activated fly ash paste was then cast into $2.5 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}^3$ cube molds and cured at 60 °C, 95% RH for 24 h. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray analysis (EDXA), and compressive strength analyses were studied on the hardened geopolymer paste.

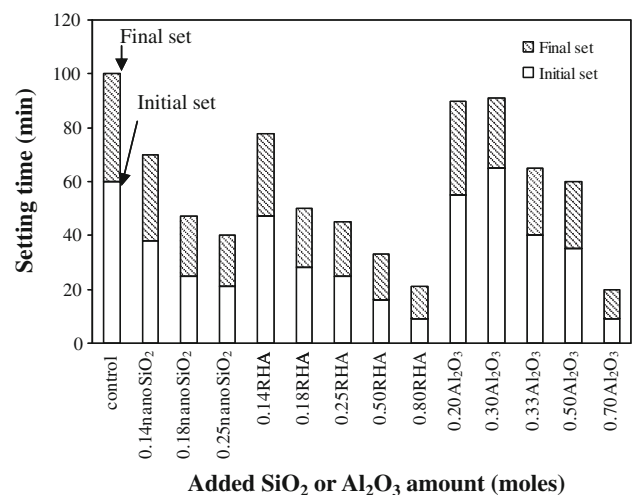
A separate set of mixtures of the same mix formulation were prepared for setting time measurements. Setting time trials were performed at room temperature, i.e., 22 °C, using standard Vicat needle apparatus. At final setting time, the reaction was stopped by mixing the ground paste with acetone. XRD and SEM analyses were conducted on the dried paste samples.

Results

Setting time

The setting time results of mix formulations investigated are shown in Fig. 1. The initial and final setting times of the control mix ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.00$) were 60 and 100 min, respectively. These results are in line with the previously published data [17]. Irrespective of the source of silica, i.e., either nano-silica or RHA, increases of SiO_2 content of the original mix accelerated both initial and final setting. The trend is also very similar for both silica sources. Correspondingly, increasing Al_2O_3 content of the original mix also led to a decrease in both initial and final setting times of mixes with the fastest setting of less than 20 min recorded for the mix with 0.7 Al_2O_3 addition ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.57$).

Increasing both SiO_2 and Al_2O_3 tend to accelerate setting in high calcium fly ash systems and there exists a

**Fig. 1** Setting time of mix formulations at 22 °C

maximum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (Fig. 4), at which the system display longest setting times. The most favorable $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for setting falls within the range of 3.20–3.70.

Solid phase development by XRD

The XRD patterns of raw fly ash, fly ash geopolymer pastes with 0.80 SiO_2 addition ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.79$) and 0.50 Al_2O_3 addition ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.87$) at the final setting time (22 °C) and after 24 h curing at 60 °C are shown in Figs. 2a–d, 3a–d, respectively.

Solid phase development by XRD of pastes at final setting time

The XRD pattern of raw fly ash comprises mainly of amorphous phase with traces of crystalline anhydrite

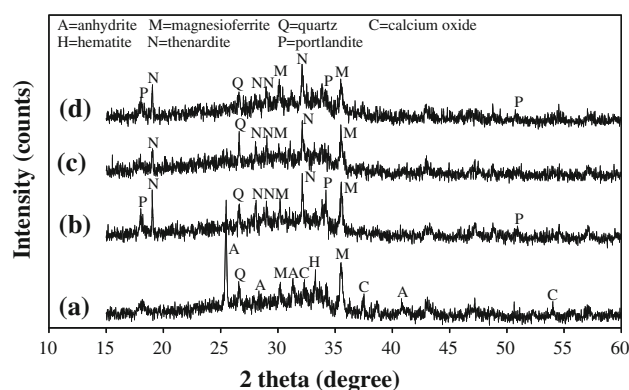


Fig. 2 XRD patterns of raw fly ash and geopolymer paste with different additives at final setting under ambient conditions. *a* fly ash, *b* control, *c* 0.80 mol of RHA, and *d* 0.50 mol of Al_2O_3

(CaSO_4), quartz (SiO_2), magnesianite (MgFe_2O_4), calcium oxide (CaO), and hematite (Fe_2O_3). The phase distributions of samples at final setting time of activated fly ash samples are shown in Fig. 2b–d. As shown by the XRD pattern of control sample (Fig. 2b), the main changes occurring during alkali activation are the disappearance of CaSO_4 and CaO (originally present in fly ash) suggesting initial involvement of Ca^{+2} ions in the setting process. Trace amounts of Na_2SO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are also detectable at this stage. The XRD patterns of SiO_2 rich sample (Fig. 2c) showed the presence of Na_2SO_4 only, with no sign of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This suggests greater consumption of Ca^{+2} ions in the setting process when extra silica is present in the system. As with the control sample, the XRD pattern of alumina-added sample also showed the formation of new phases Na_2SO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. There is no unreacted Al_2O_3 present in the alumina-added sample (Fig. 2d) indicating involvement of the added alumina in the reactions during the setting period.

Calcium silicate hydrate (CSH), calcium aluminate silicate hydrate (CASH), and sodium aluminate silicate hydrate (NASH, geopolymer gel phase) are the possible phases expected to form at the setting time of these systems [25]. The presence of CSH (and or CASH) and NASH gel phases in the XRD patterns are usually associated with a broad peak around $28\text{--}30^\circ$ (2θ) for the geopolymer phase and main peak at 30° (2θ) for CSH, CASH phases [21, 25–27]. There is a weak indication of the presence of humps around $28\text{--}30^\circ$ (2θ) in the XRD patterns of all three samples studied, though this evidence is not firm and would require further investigation. The amorphous nature of the gel phases and the interference between peaks of other phases makes it difficult to fully identify trace reaction products. However, the involvement of Ca^{+2} ions in the setting time process can be corroborated by the disappearance of calcium containing phases in the fly ash and conversion into hydration products.

In all three mix formulations investigated, the continuous presence of quartz and magnesianite phases (originally present in fly ash) prevailing throughout the setting period indicates no involvement of these phases in the reactions.

Solid phase development by XRD of pastes cured at 60°C

The XRD patterns of raw fly ash and fly ash geopolymer pastes at 60°C with or without additives are shown in Fig. 3a–d. In all three samples examined (control, SiO_2 -added, and Al_2O_3 -added) the formation of geopolymer phase is strongly evident by the presence of the broad peak around 28° (2θ) and the presence of CSH phase can be confirmed by the presence of peaks at 29.35° and 32.05° (2θ). In addition, the control and Al_2O_3 -added samples (Fig. 3b, d) also contain traces of unreacted $\text{Ca}(\text{OH})_2$. However, there is no indication of the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in SiO_2 -added sample (Fig. 3c). This further supports the argument that more Ca^{+2} ions are consumed during setting and hardening process of high calcium-based systems when extra silica is present in the system, possibly via reacting with silica.

In addition, in all three samples, there is no presence of Na_2SO_4 which had been previously detected at the setting time analysis of these samples (Fig. 2b–d). This indicates the involvement of SO_4^{2-} ions in the reaction process during curing stage. As there was no presence of ettringite-like phases detected in these samples, it is conceivable that SO_4^{2-} ions could also be involved in the geopolymer reaction. Possible incorporation of SO_4^{2-} ions in the geopolymer reaction and hence in the polymeric network structure has also been suggested in previous studies [28].

Compressive strength

The compressive strength results of paste after curing at 60°C for 24 h are shown in Table 3.

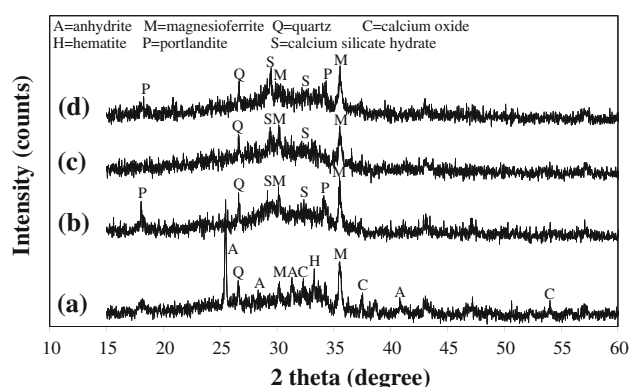


Fig. 3 XRD patterns of raw fly ash and geopolymer paste with different additives after curing at 60°C . *a* fly ash, *b* control, *c* 0.80 mol of RHA, and *d* 0.50 mol of Al_2O_3

Table 3 Compressive strength of mix formulations

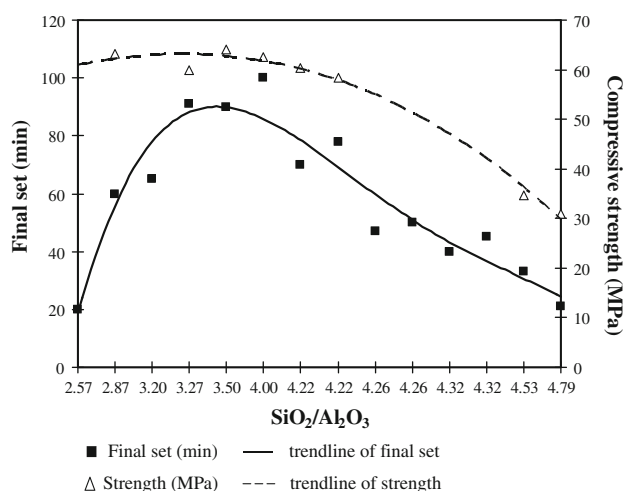
Added SiO ₂ or Al ₂ O ₃ amount (moles)	Molar composition	Compressive strength (MPa)
Control mix	Na ₂ O. 1.17Al ₂ O ₃ . 4.80 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	62.6
0.14 SiO ₂ (nano-SiO ₂)	Na ₂ O. 1.17Al ₂ O ₃ . 4.94 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	60.4
0.14 SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O. 1.17Al ₂ O ₃ . 4.94 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	58.3
0.50 SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O. 1.17Al ₂ O ₃ . 5.30 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	34.6
0.80 SiO ₂ (RHA)	Na ₂ O. 1.17Al ₂ O ₃ . 5.60 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	30.9
0.20 Al ₂ O ₃	Na ₂ O. 1.37Al ₂ O ₃ . 4.80 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	64.0
0.30 Al ₂ O ₃	Na ₂ O. 1.47Al ₂ O ₃ . 4.80 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	60.0
0.50 Al ₂ O ₃	Na ₂ O. 1.67Al ₂ O ₃ . 4.80 SiO ₂ . 11.45H ₂ O	63.2

The control sample with SiO₂/Al₂O₃ = 4.00 had strength of 62.6 MPa. Compared to the control, 0.14 mol of SiO₂ addition (SiO₂/Al₂O₃ = 4.22) shows a decrease in strength with both types of silica. However, the effect of decreasing strength is also higher with increasing SiO₂ content; increase in total SiO₂ content from 4.8 to 5.8 (SiO₂/Al₂O₃ from 4.00 to 4.79) decreased the strength by about 50% (from 62.6 to 30.9 MPa) and the trend is similar with both the sources of silica.

It was particularly interesting to note that increasing Al₂O₃ content did not show any significant effect on the compressive strength, both the control (SiO₂/Al₂O₃ = 4.00) and 0.50 Al₂O₃ addition (SiO₂/Al₂O₃ = 2.87) had comparable strengths, around 63 MPa. In conventional geopolymers systems, however, increasing Al₂O₃ content (SiO₂/Al₂O₃ < 4.00) decreases the strength while the effect of silica appears to be similar in two systems.

Final setting times and compressive strength with respect to SiO₂/Al₂O₃ ratio

Combined final setting times and compressive strength with respect to SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of the mixes studied

**Fig. 4** Final setting times and compressive strength with respect to SiO₂/Al₂O₃ ratio

are shown in Fig. 4. It is evident that setting time characteristics and strength development do not follow the same trend. Decreasing of the SiO₂/Al₂O₃ ratio (or increasing Al₂O₃) favors higher strengths reaching a maximum at around SiO₂/Al₂O₃ ratio 3.50 and remains constant thereafter. There is an optimum SiO₂/Al₂O₃ ratio (3.20–3.70) which leads to products with longest setting time with reasonably high strengths. Likewise for conventional geopolymer systems, SiO₂/Al₂O₃ ratios around 3.50–4.00 are regarded as the most suitable for optimal strength characteristics although a somewhat linear relationship between SiO₂/Al₂O₃ ratio and setting time has been suggested [29].

SEM/EDAX analysis of geopolymer pastes cured at 60 °C

The hardened geopolymer paste of the control sample, and samples with 0.80 mol SiO₂ (RHA) and 0.50 mol Al₂O₃ are given in Fig. 5a–c, respectively.

The control mix (Fig. 5a) consists of many unreacted fly ash particles embedded in a continuous matrix. It also contains white globules of CSH or CASH (as analyzed by EDXA) in the matrix. CSH appears to be more abundant in the silica rich sample (Fig. 5b) and this sample also consists of more developed cracks. This perhaps is responsible for the low strengths observed with this sample. Figure 5d shows a higher magnification of a fly ash particle surface with CSH formations.

The microstructure of samples containing excess alumina (Fig. 5c) appears to be somewhat different from that of the excess silica sample. In this microstructure, the white globules of CSH or CASH are concentrated in the matrix rather than on fly ash surfaces. The matrix also looks somewhat homogeneous and continuous with embedded fly ash particles and has minimal cracks. This sample produced higher strengths.

Figure 5e, f show the microstructure of hardened samples of 0.14 mol SiO₂-added samples in the form of nano-silica (Fig. 5e) and RHA (Fig. 5f). There appears to be no difference in the microstructure of these samples implying minimal effect due to arising from the source of added silica in the reaction process. These samples also had comparable strength and setting times.

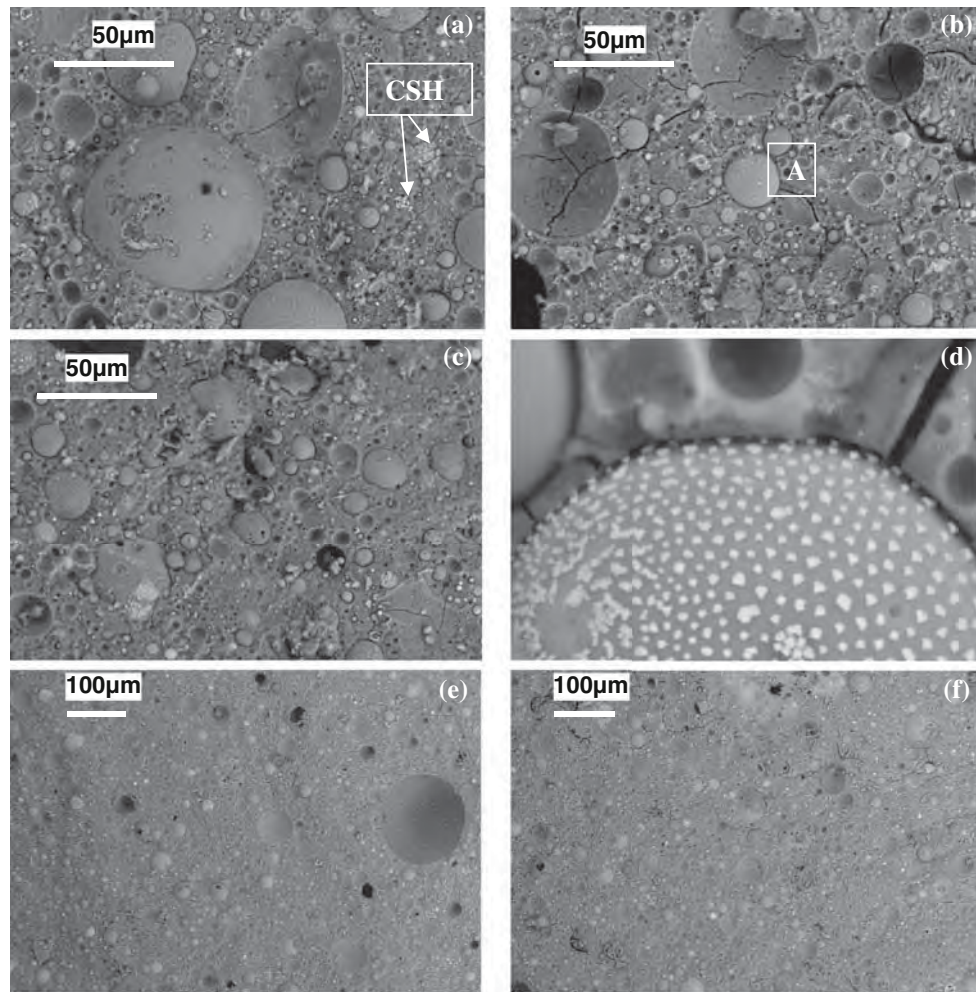


Fig. 5 SEM of fly geopolymer pastes with different additives. **a** control, **b** 0.80 mol RHA, **c** 0.50 mol Al_2O_3 , **d** CSH in 0.80 mol RHA (enlarged area A), **e** 0.14 mol nano SiO_2 , and **f** 0.14 mol RHA

The EDXA spot analyses on the dense matrix area of the control, 0.14 SiO_2 and 0.80 SiO_2 -added and 0.5 Al_2O_3 -added samples are shown in Table 4. The results are the averages of 3–4 analyses and they show the variation of elemental oxide composition of Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , and SO_3 . It is understood that EDXA provides semi-qualitative

analysis of compositions and not a reliable indicator of exact compositions but instead represents elemental distribution of the matrix.

In all four mix compositions investigated, a considerable amount of (6–12%) SO_3 is present in the matrix. The trend further confirms that CaSO_4 , originally present in the fly ash, dissolved during reaction and SO_4^{2-} becomes a part of the matrix and is present in conjunction with other elements in the matrix. The percent of CaO is also comparatively higher and consistent (around 20%) in the matrix in all mix combinations confirming the presence of Ca^{+2} as CSH or CASH phases.

Table 4 The oxide content (%wt) from EDXA results

Formula	Control	0.14 SiO_2 (nano-silica)	0.14 SiO_2 (RHA)	0.80 SiO_2 (RHA)	0.50 Al_2O_3
Na_2O	15.47	14.14	14.40	22.35	14.54
MgO	3.89	2.35	1.98	1.61	1.81
Al_2O_3	9.86	10.05	10.03	7.46	18.35
SiO_2	26.34	33.11	30.33	32.59	24.46
SO_3	12.00	8.83	9.06	6.05	12.23
K_2O	1.29	1.59	1.73	1.59	1.57
CaO	21.76	20.80	22.02	22.62	19.20
FeO	9.39	9.05	8.86	5.99	7.83

Discussion

The effect of increasing silica and alumina contents of high calcium fly ash systems appears different from that of traditional Class F fly ash geopolymer systems in many

ways. In particular, for conventional geopolymers systems, setting is typically associated with the sodium aluminate silicate hydrate gel (NASH) formation [22, 30]. As shown with metakaolin-based systems [30], when the system is high in SiO_2 more silicate species are available for condensation and reaction between silicate species, resulting oligomeric silicates, becomes dominant; further condensation between oligomeric silicates and aluminates result in a rigid 3D network. The rate of condensation between silicate species is slow and, this normally leads to longer setting times. Correspondingly, when the system has excess Al_2O_3 , increased aluminate ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) species become available for the reaction leading to a faster rate of condensation between $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and silicate species and shorter setting times [30].

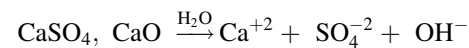
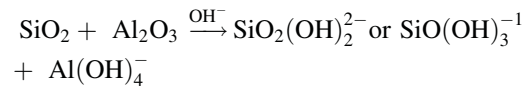
The key difference in high calcium-based systems is the availability of Ca^{+2} ions arising from dissolution of CaSO_4 and CaO . Hence, during the setting process, and considering the Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - H_2O system as a whole, the dissolution-precipitation reactions and hence the stable equilibrium phase assemblages involving these oxides mainly have been shown to depend on the pH of the medium and oxide concentration [25]. This initial reaction pathway is typically governed by the CSH, CASH, or NASH gel formation process. As shown previously [25], at high pH (>12) and with CaO/SiO_2 (0.24–3.20) and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.00–6.00), the presence of calcium degrades NASH in favor of CASH or (NC) ASH formation; $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.10$ with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.00$ favoring CASH phase and $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.24$ with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.00$ resulting (NC) ASH phase.

At the high pH (>13) during early hydration for the systems investigated in the present study, with CaO/SiO_2 (0.59–0.69) and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.57–4.79), it is apparent that the setting process is governed by the formation of CSH or CASH-like phases rather than pure NASH. Fast dissolution of highly active Al_2O_3 and SiO_2 sources in high pH medium provides high initial concentrations of silicate ($\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ or $\text{SiO}(\text{OH})_3^{-1}$) and aluminate ($\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$) to react with Ca^{+2} forming CASH phase resulting shorter setting times. Therefore, increase in both SiO_2 and Al_2O_3 tend to decrease the setting time giving an optimum $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for the longest setting time.

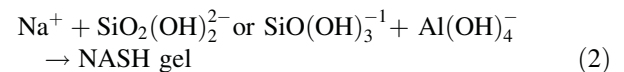
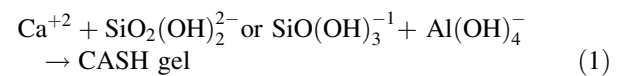
The reaction between Ca^{+2} and aluminate, silicate species continues until all the available Ca^{+2} ions are exhausted and, with time, concentration of Ca^{+2} becomes the limiting factor for this reaction. The pH of the system also decreases with time, due to the consumption of OH^- during hydrolysis to further form silicate and aluminate species. The low pH and limited Ca^{+2} environments facilitate the polymerization reaction between silicate and aluminate species producing NASH gel.

Possible dissolution-precipitation reactions occurring during setting and hardening processes of high calcium-based systems can be presented as follows:

- i. Dissolution of SiO_2 , Al_2O_3 and calcium sources (CaSO_4 and CaO).



- ii. Precipitation reactions



As CASH gel is stable at high pH (>12) environments and reaction 1 is dominant in the setting process, whereas reaction 2 becomes feasible at lower pH (9–12) where NASH is stable. Therefore reaction 2 becomes secondary in these systems which is mainly responsible for strength development.

As shown by this study, sulfate, coming from dissolution of CaSO_4 , first tend to form Na_2SO_4 rather than ettringite-like phase during early hydration and then disappear during higher temperature curing. It was evident from EDXA results that sulfate ions are most likely incorporated in the geopolymer network structure at later stages of the curing process.

Although increase in Al_2O_3 causes rapid setting of conventional geopolymer systems it also has a detrimental effect on strength development [29]. This effect on the strength has been attributed to the formation of crystalline sodium aluminate silicate (zeolitic) phases originated from NASH phases of with low $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (<3.8) ratios. The high calcium fly ash systems investigated in the present study disclose that increasing alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.87$) neither induced any zeolitic phase development (as evident from XRD results) nor showed any significant effect on initial strength development. The observation that increasing Al_2O_3 had minimal detrimental effect on the strength may also be attributed to the presence of high amounts of Ca^{+2} ions in these systems. Accordingly, the excess Al_2O_3 is rapidly consumed by Ca^{+2} during the setting process resulting in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio at a higher level at which amorphous sodium aluminate silicate phase (geopolymer gel) is stable. In other words, the presence of Ca^{+2} may hinder the formation of sodium-based zeolitic phases

possibly reducing potential detrimental effect on the strength. However, further investigations are needed to confirm this hypothesis.

As with conventional geopolymer systems, increase in silica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4$) decreased the strength of high calcium-based geopolymers irrespective of silica source with no significant differences in strength trends between the two silica sources investigated.

Conclusion

Following conclusions on high calcium-based geopolymer systems can be derived from this study:

1. Increase in both alumina or silica, accelerate the setting with an optimal $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the range 3.20–3.70 controlling setting rather than Ca^{+2} ions itself.
2. The setting process is conceivably regulated by initial CASH formation.
3. Formation of NASH at later stages of curing is mainly responsible for strength development.
4. Increasing alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ up to 2.87) neither induced any zeolitic phase development nor showed significant influence on strength development contrary to ordinary geopolymers systems. Furthermore, the presence of Ca^{+2} appears to hinder the formation of sodium-based zeolitic phases thereby reducing its detrimental effect on the strength.
5. As with ordinary geopolymer systems, increase in silica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4.3$) delivers a corresponding strength reduction for high calcium-based geopolymers. This trend is independent on silica source for the two silica sources investigated.

Acknowledgements The financial supports from Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD 0359/2550), the TRF Senior Research Scholar (Grant No. RTA5480004), and the Australian Catholic University are gratefully acknowledged. We are indebted to Dr. R. Wuhrer in the Microstructure Analysis Unit, University of Technology Sydney for his help with the SEM analysis.

References

1. Jo BW, Park SK, Park JB (2007) *Cem Concr Compos* 29:128
2. Chindaprasirt P, Jaturapitakkul C, Chalee W, Rattanasak U (2007) *Waste Manage* 29:539
3. Ahmaruzzaman M (2010) *Prog Energy Combust Sci* 36:327
4. Chindaprasirt P, Chareerat T, Hatanaka S, Cao T (2011) *J Mater Civ Eng (ASCE)* 23:264
5. Somna K, Jaturapitakkul C, Kajitvichyanukul P, Chindaprasirt P (2011) *Fuel* 90:2118
6. Temuujin J, Williams RP, Van Riessen A (2009) *J Mater Process Technol* 209:5276
7. Ravindra NT, Somnath G (2009) *ARNP J Eng Appl Sci* 4:68
8. Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Lukey GC (2003) *Mater Lett* 57:1272
9. Hanjitsuwan S, Chindaprasirt P, Pimraksa K (2011) *Int J Miner Metall Mater* 18:94
10. A'Ivarez-Ayuso E, Querol X, Plana F, Alastuey A, Moreno N, Izquierdo M, Font O, Moreno T, Diez S, V'azquez E, Barra M (2008) *J Hazard Mater* 154:175
11. Sang-Sook P, Hwa-Young K (2008) *Korean J Chem Eng* 25:78
12. Kovalchuk G, Fern'andez-Jime'nez A, Palomo A (2007) *Fuel* 86:315
13. Rattanasak U, Chindaprasirt P (2009) *Miner Eng* 22:1073
14. Chindaprasirt P, Chareerat T, Sirivivatnanon V (2007) *Cem Concr Compos* 29:224
15. Guo X, Shi H, Dick WA (2010) *Cem Concr Compos* 32:142
16. Guo X, Shi H, Chen L, Dick WA (2010) *J Hazard Mater* 173:480
17. Rattanasak U, Pankhet K, Chindaprasirt P (2011) *Int J Miner Metall Mater* 18:364
18. Chindaprasirt P, Rattanasak U, Jaturapitakkul C (2011) *Cem Concr Compos* 33:55
19. Temuujin J, Riessen AV, Williams R (2009) *J Hazard Mater* 167:82
20. Yip CK, Lukey GC, Provis JL, Van Deventer JSJ (2008) *Cem Concr Res* 38:554
21. Yip CK, Lukey GC, Van Deventer JSJ (2005) *Cem Concr Res* 35:1688
22. De Silva P, Sagoe-Crenstil K, Sirivivatnanon V (2007) *Cem Concr Res* 37:218
23. Dutta D, Thokchom S, Ghosh P, Ghosh S (2010) *ARNP J Eng Appl Sci* 5:74
24. Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C (2007) *Constr Build Mater* 21:539
25. Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fern'andez-Jime'nez A, Macphee DE (2011) *Cem Concr Res* 41:923
26. Lecomte I, Henrist C, Li'ergeois M, Maseri F, Rulmont A, Cloots R (2006) *J Eur Ceram Soc* 26:3789
27. Pardal X, Pochard I, Nonat A (2009) *Cem Concr Res* 39:637
28. Desbats-Le Chequer C, Frizon F (2011) *J Mater Sci* 46:5657. doi:10.1007/s10853-011-5516-6
29. De Silva P, Sagoe-Crenstil K (2008) *Cem Concr Res* 38:870
30. Steveson M, Sagoe-Crensil K (2005) *J Mater Sci* 40:2023. doi:10.1007/s10853-005-1226-2

Very Low Loss Tangent and High Dielectric Permittivity in Pure- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by a Modified Sol-Gel Process

Somsack Vangchangyia,[‡] Ekaphan Swatsitang,^{‡,§} Prasit Thongbai,^{‡,§,†} Supree Pinitsoontorn,^{‡,§} Teerapon Yamwong,[¶] Santi Maensiri,^{||} Vittaya Amornkitbamrung,^{‡,§} and Prinya Chindapasirt^{‡‡}

[‡]Materials Science and Nanotechnology Program, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

[§]Integrated Nanotechnology Research Center (INRC), Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

[¶]National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

^{||}School of Physics, Institute of Science, Suranaree University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^{‡‡}Department of Civil Engineering, Sustainable Infrastructure Research and Development Center, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

We present a simple strategy to achieve excellent dielectric and nonlinear current–voltage properties for pure- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a modified sol–gel method with different calcining conditions. At 1 kHz and room temperature, the best CCTO ceramic can exhibit a high dielectric constant (ϵ') of 9516 with a very low dielectric loss, $\tan \delta \sim 0.020$. The minimum value of $\tan \delta$ is 0.018 at 2.5 kHz with $\epsilon' \sim 9433$. High breakdown field of 4032 V/cm and nonlinear coefficient of 7.05 were obtained.

I. Introduction

DEVELOPMENT of novel functional materials for electronic applications has recently been motivated by device miniaturization. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) gained considerable attention due to its high and nearly temperature independent dielectric constant ($\epsilon' \sim 10^3$ – 10^5) over the range of 100–600 K.^{1–13} Generally, the degree of electronic device miniaturization utilizing capacitive components is decided by the value of the material's ϵ' value. The size of such devices can be reduced by replacing dielectric layers with a relative high-dielectric material. CCTO can exhibit nonlinear current–voltage behavior,^{2,8–10} resulting from Schottky barriers at grain boundaries (GBs). This is desirable for application in varistors.

Unfortunately, the loss tangent for CCTO ceramics is still too large ($\tan \delta > 0.05$ at 1 kHz), making them unsuitable for many applications. Therefore, reduction of this high $\tan \delta$ for CCTO ceramics is an important and urgent issue requiring investigation. Improvement of $\tan \delta$ in CCTO ceramics using dopants has been extensively studied.^{3,5,11} However, improvement of dielectric properties of pure-CCTO was rarely reported. Sun *et al.*,⁹ reported values of $\epsilon' \sim 2$ – 4×10^4 and $\tan \delta \sim 0.04$ [at 1 kHz and room temperature (RT)] for CCTO ceramics prepared by a sol–gel process. Previously, we reported values of $\epsilon' \sim 5.1 \times 10^3$ and $\tan \delta \sim 0.048$

(at 1 kHz and RT) for a CCTO ceramic prepared by using a very simple method.¹⁰ From these reports, we observed that sources of Ca and Cu ions used to synthesize the high-performance CCTO ceramics were obtained from Ca- and Cu-acetates whereas most investigations used Ca- and Cu-nitrates as sources.^{7,13} We therefore expect that CCTO ceramics, prepared from Ca- and Cu-acetates by using suitable chemical route, may show better performance of dielectric properties.

In this work, we successfully prepared pure-CCTO ceramics with high-performance dielectric properties by using a modified sol–gel method using Ca- and Cu-acetates as sources of Ca^{2+} and Cu^{2+} ions. The best CCTO ceramic exhibited high $\epsilon' \sim 9516$ and very low $\tan \delta \sim 0.020$, respectively. A high breakdown electric field (E_b) value was found, 4,032 V/cm, with a nonlinear coefficient (α) of ~ 7.05 .

II. Experimental Procedure

By using a modified sol–gel method, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ was prepared as follows. Firstly, stoichiometric amounts of Ca ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and Cu ($(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) were dissolved in an aqueous solution of citric acid and ethylene glycol with constant stirring at RT. Secondly, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ was dissolved slowly in the above solution. Then, several drops of ethanol were added to the mixture and heated to 250°C without stirring. After several minutes, a clean and transparent solution was obtained. This solution was further heated to 150°C until it formed a viscous gel. This gel was decomposed in air at 350°C for 1 h. The precursor was ground and calcined in air at 850°C for 2 h (P1), 850°C for 8 h (P2), and 900°C for 4 h (P3). These CCTO powders were pressed by uniaxial compression at 200 MPa into disks having 9.5 mm diameter and thickness ~ 1 –2 mm. Finally, these disks were sintered in air at 1100°C for 6 h. CCTO ceramics sintered using the P1, P2, and P3 powders were referred to as the CCTO-1, CCTO-2, and CCTO-3 samples, respectively.

The X-ray diffraction (XRD) process (PW3040 Philips; Eindhoven, the Netherlands), scanning electron microscopy (SEM) (LEO 1450VP; Cambridge, UK), and transmission electron microscopy (TEM) (FEI Tecnai G², Eindhoven, the Netherlands) were used to characterize the CCTO powders and ceramics. Ceramics were polished and sputtered with Au on pellet surfaces using a Polaron SC500 (Sussex, UK) sput-

J. Hu—contributing editor

Manuscript No. 30845. Received December 25, 2011; approved February 06, 2012.
[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: pthongbai@kku.ac.th

ter coating unit. The dielectric properties were measured using an Agilent E4980A (Hayward, CA) Precision LCR Meter over the frequency range of 10^2 – 10^6 Hz with an oscillation voltage 1 V. Current–voltage measurements were made using a high voltage measurement unit (Keithley Model 247, Estado St Pasadena, CA). The rise rate of the source voltage is 1.3 V/s. The values of E_b and α were obtained at a current density (J) of 1 mA/cm² and in the range of 1–10 mA/cm².

III. Results and Discussion

The XRD patterns of CCTO powders that were calcined under various conditions and CCTO ceramics sintered at 1100°C for 6 h prepared from different powders are shown in Fig. 1. These XRD patterns confirm the formation of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ phase (JCPDS card no. 75–2188) in powders and sintered ceramics. The main phase of CCTO was detected in both powders and ceramics. However, diffraction peaks corresponding to impurity phases of CuO and TiO_2 still appeared in the XRD pattern of P1 powder (calcined at 850°C for 2 h). These impurities were greatly reduced by increasing sintering time to 8 h (P2 powder), and cannot be detected in P3 powder (calcined at 900°C for 4 h). Pure-CCTO phase was observed in all CCTO ceramics sintered from these three powders. The values of lattice parameters calculated from the XRD patterns were found to be 7.389, 7.387, 7.389, 7.393, 7.391, and 7.393 Å for P1, P2, P3, CCTO-1, CCTO-2, and CCTO-3 samples, respectively. These values are comparable to the literature value of 7.391 Å.¹

Microstructure of CCTO ceramics is shown in Figs. 2(a)–(c), revealing grain and GB structures. The presence of impurity phases in P1 powder has a significant influence on the microstructure of sintered CCTO-1 ceramic. The microstructure of the CCTO-1 ceramic shows a large amount of pores; CCTO-2 and CCTO-3 ceramics are relatively dense. Generally, the densification and grain growth processes in polycrystalline ceramics are primarily caused by matter transport, e.g., diffusion of atoms, ions, and charged species. For CCTO ceramics, these processes are related to the liquid phase sintering mechanism.⁴ In the first stage of sintering processes, particles of the CuO secondary phase melted into the liquid state due to their relatively low melting point. This leads to enhanced densification through enhanced rearrangement of CCTO particles and enhanced matter transport through the liquid. However, the second-phase particles of TiO_2 (and perhaps CaTiO_3) remained as solid-state particles, which were insoluble in this state. The rate of grain growth, i.e., the movement of GBs, is inhibited by TiO_2 solid particles. In the latter stage, the second phases of CuO and TiO_2 were interred into CCTO lattices, forming a solid solution. As seen in the XRD pattern of CCTO-1 ceramic, there were

no observed CuO and TiO_2 secondary phases. Generally, densification process is slow in the final stage due to the long distances of diffusion.¹⁴ During this process, the formation rate of solid solution was much higher than the densification rate, resulting in pore formation in the microstructure of CCTO-1 ceramic. Fig. 2(d) shows a TEM image of P3 CCTO particles, revealing a large distribution of particle sizes ~80–200 nm.

Figure. 3(a) shows frequency dependence of ϵ' at RT for CCTO ceramics synthesized from different ceramic powders. It was found that calcining conditions have significant influences on both the microstructure and ϵ' of CCTO ceramics. Interestingly, CCTO-2 and CCTO-3 ceramics exhibit high ϵ' ~8291 and 9516, respectively, with very low $\tan \delta$ (0.022 and 0.020, respectively). As shown in Fig. 3(b), $\tan \delta$ values of all ceramics are lower than 0.05 in the frequency range from 0.1 kHz to 30 kHz. The lowest $\tan \delta$ value was found to be 0.018 at 2.5 kHz with ϵ' ~9433 for CCTO-3 ceramic. To our knowledge, this is the lowest $\tan \delta$ for pure-CCTO ceramics that can exhibit ϵ' of $\sim 10^4$. As shown in the inset of Fig. 3(b), ϵ' of CCTO ceramic tends to be enhanced with increasing calcination time and temperature; concurrently, $\tan \delta$ tends to decrease gradually.

Generally, total energy loss in dielectric materials is the sum of loss due to the dielectric relaxation process and loss due to DC conductivity.⁶ The total loss tangent can be expressed as,¹⁵

$$\tan \delta = \frac{\omega^2 \epsilon_0 \tau (\epsilon'_s - \epsilon'_\infty) + (1 + \omega^2 \tau^2) \sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0 (\epsilon'_s + \epsilon'_\infty \omega^2 \tau^2)}, \quad (1)$$

where ϵ'_s and ϵ'_∞ are, respectively, the static and high-frequency limits of dielectric permittivity, τ is relaxation time, ϵ_0 is permittivity of free space, and σ_{dc} is DC conductivity. At low frequencies, $\omega \tau \ll 1$, Eq. (1) is estimated to be

$$\tan \delta \approx \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0 \epsilon'_s}. \quad (2)$$

According to the Maxwell–Wagner polarization model for CCTO ceramics,¹⁶ σ_{dc} can be expressed as $\sigma_{dc} = 1/C_0(R_g + R_{gb})$, where R_g and R_{gb} are grain and GB resistances, respectively, and C_0 is empty cell capacitance. For CCTO ceramics, $R_g \ll R_{gb}$. Therefore, σ_{dc} is decreased by increasing R_{gb} , resulting in the reduction of $\tan \delta$. Very low $\tan \delta$ values for CCTO-2 and CCTO-3 ceramics are attributed to their high R_{gb} . However, values of R_{gb} at RT cannot be calculated because the semicircle arc corresponding to the GB response does not appear in an impedance plot.

To study the physical nature of electrical transport at the GBs for CCTO ceramic samples, non-Ohmic characteristics were investigated. Fig. 4 shows the nonlinear current density–electric field (J – E) characteristics at RT for CCTO-2 and CCTO-3 ceramics. The inset of Fig. 4 shows the J – E characteristics at RT for CCTO-1 ceramics. It is now widely accepted that non-Ohmic behavior and electrical response at GBs of CCTO ceramics likely are caused by a Schottky-type potential barrier.^{2,9,17,18} α values of the CCTO-1, CCTO-2, and CCTO-3 samples were found to be 1.98, 7.05, and 5.83, respectively. E_b values were found to be 1064, 4032, and 2268 V/cm, respectively. The CCTO-2 ceramic shows the best varistor properties among the three samples. To our knowledge, 4032 V/cm is a higher E_b value than any reported in literature for pure-CCTO ceramics with grain sizes less than 10 μm .^{2,9,10,17,18} The values of E_b and α for the CCTO-2 ceramic are comparable to the values observed in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{5.5}\text{O}_{12}$ ceramic ($E_b = 3910$ V/cm and $\alpha = 7.9$).¹⁷

Non-Ohmic properties of CCTO ceramics can be improved by annealing CCTO in oxygen-rich atmospheres¹⁸ and increasing the molar ratio of Ti from the stoichiometric value of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.¹⁷ These are effective methods to enhance non

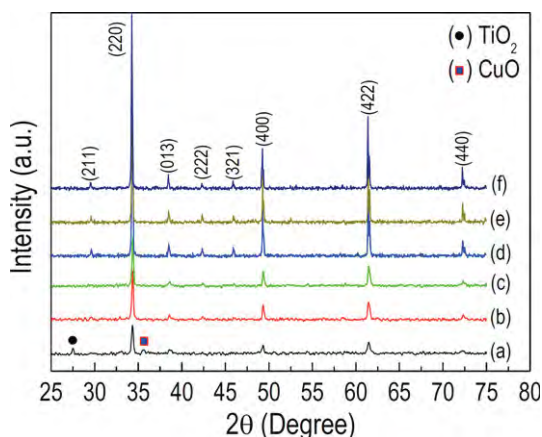


Fig. 1. XRD patterns of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders calcined at (a) 850°C for 2 h, (b) 850°C for 8 h, (c) 900°C for 4 h, (d) CCTO-1, (e) CCTO-2, and (f) CCTO-3 ceramic samples.

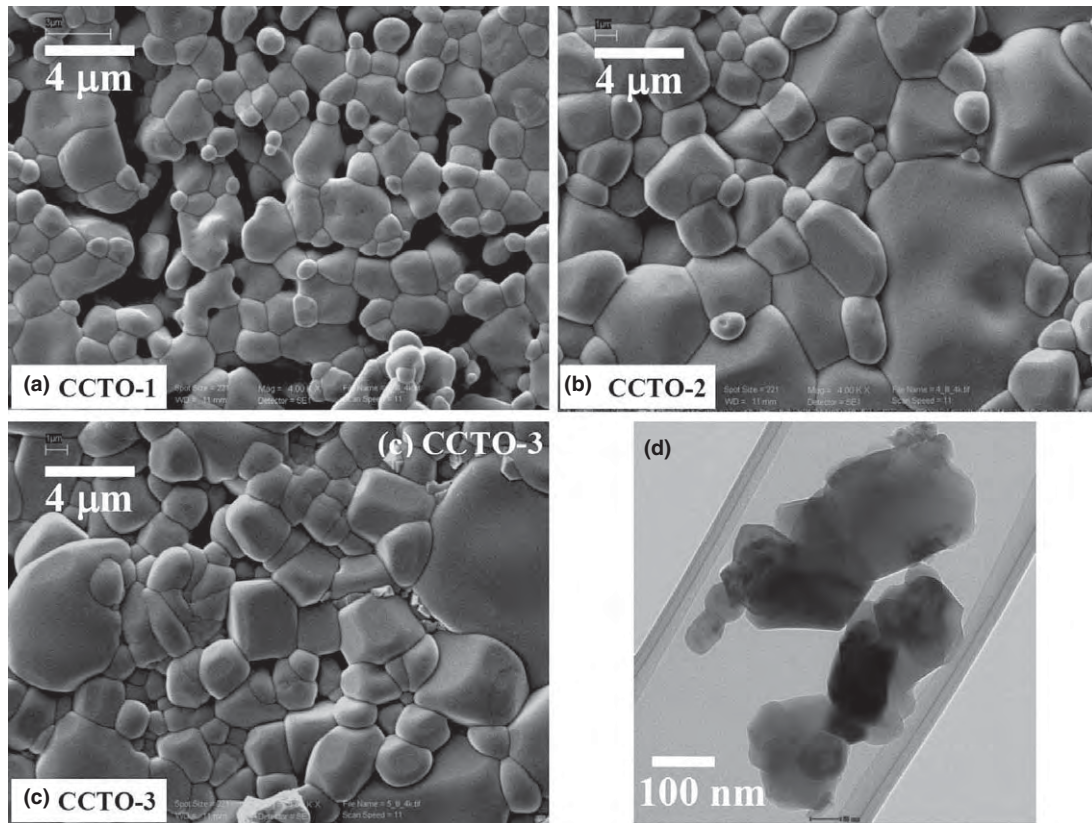


Fig. 2. SEM images of surface morphologies for (a) CCTO-1, (b) CCTO-2, (c) CCTO-3 ceramic samples, and (d) TEM image of CCTO-3 powder.

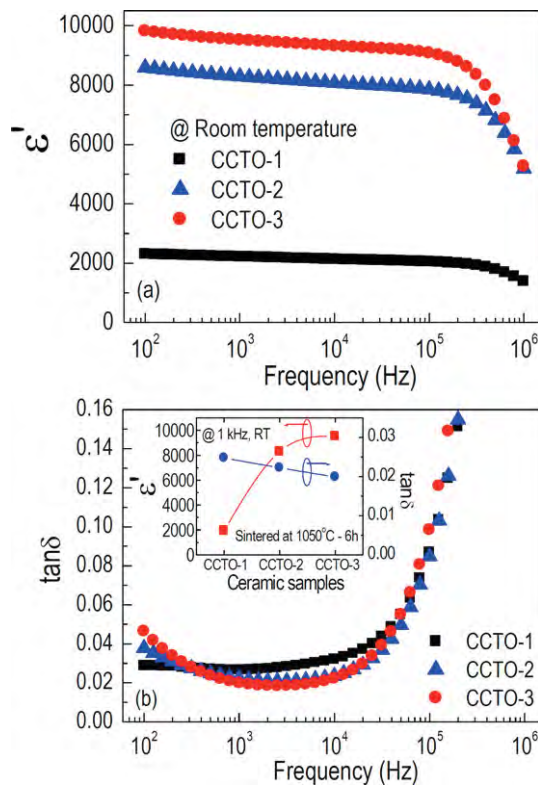


Fig. 3. Frequency dependence of (a) ϵ' and (b) $\tan \delta$ at RT for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics; inset shows values of ϵ' and $\tan \delta$ for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics.

–Ohmic properties of CCTO ceramics. This indicates that a Schottky-type potential barrier at GBs is related to oxygen content. Generally, high R_{gb} in electroceramics is caused by

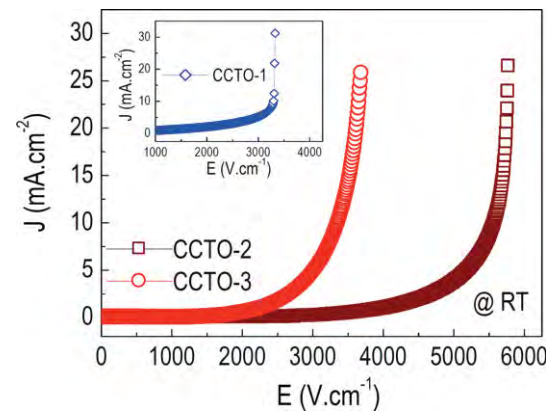


Fig. 4. Non-Ohmic characteristics (J - E curves) of CCTO-2 and CCTO-3 ceramic samples; inset shows J - E curve of CCTO-1 sample.

one of two phenomena i.e., the existence of a space charge layer at the GB with higher oxygen concentration and a second phase acting as insulating film at GBs. These may cause high R_{gb} for CCTO ceramics. It was found that $\tan \delta$ decreased with increasing E_b .^{9,10,17} Thus, very low $\tan \delta$ values for CCTO-2 and CCTO-3 ceramics are associated with unusually high E_b values. It is difficult to explain how starting material types affect the electrical properties of GBs. It is most likely that preparation CCTO ceramics by this manner modifies the defect equilibrium at GBs. We propose that investigation of new chemical routes to synthesize CCTO ceramics using Ca- and Cu-acetates is a potential way to further improve dielectric properties of CCTO ceramics.

IV. Conclusions

In conclusion, CCTO ceramics prepared using Ca- and Cu-acetates as starting raw materials showed excellent dielectric

properties. The best pure-CCTO ceramic can exhibit an ultra low- $\tan \delta$ of ~ 0.020 at 1 kHz; whereas ϵ' is still too large at 9516. The best non-Ohmic properties with high values of E_a and α were found to be 4032 V/cm and 7.05, respectively.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, through the Advanced Functional Materials Cluster of Khon Kaen University and the Thailand Research Fund (TRF) under the TRF Senior Research Scholar Contract No. RTA5480004.

References

- ¹M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, "High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases," *J. Solid State Chem.*, **151**, 323 (2000).
- ²S.-Y. Chung, I.-D. Kim, and S.-J. L. Kang, "Strong Nonlinear Current-Voltage Behaviour in Perovskite-Derivative Calcium Copper Titanate," *Nature Mater.*, **3**, 774 (2004).
- ³E. A. Patterson, S. Kwon, C.-C. Huang, and D. P. Cann, "Effects of ZrO_2 Additions on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 182911 (2005).
- ⁴T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3129 (2006).
- ⁵S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, J. C. Li, and M. L. Zhao, "High Permittivity and Low Dielectric Loss in Ceramics with the Nominal Compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 042905 (2007).
- ⁶P. Lunkenheimer, S. Krohns, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, and A. Loidl, "Colossal Dielectric Constants in Transition-Metal Oxides," *Eur Phys J. Spec. Top.*, **180**, 61 (2010).
- ⁷J. Liu, Y. Sui, C. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, " $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-Temperature Synthesis by Pyrolysis of an Organic Solution," *Chem. Mater.*, **18**, 3878 (2006).
- ⁸Z.-Y. Lu, X.-M. Li, and J.-Q. Wu, "Voltage-Current Nonlinearity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 476 (2012).
- ⁹D.-L. Sun, A.-Y. Wu, and S.-T. Yin, "Structure, Properties, and Impedance Spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 169 (2008).
- ¹⁰P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, and S. Maensiri, "Current-Voltage Nonlinear and Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by a Simple Thermal Decomposition Method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **23**, 795 (2012).
- ¹¹Z. Yang, L. Zhang, X. Chao, L. Xiong, and J. Liu, "High Permittivity and Low Dielectric Loss of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *J. Alloys. Compd.*, **509**, 8716 (2011).
- ¹²J. Yuan, Y.-H. Lin, H. Lu, B. Cheng, and C.-W. Nan, "Dielectric and Varistor Behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - MgTiO_3 Composite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 1966 (2011).
- ¹³L. Liu, H. Fan, P. Fang, and X. Chen, "Sol-Gel Derived $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics: Synthesis, Characterization and Electrical Properties," *Mater. Res. Bull.*, **43**, 1800 (2008).
- ¹⁴M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2003.
- ¹⁵K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, 1st edition, Elsevier, California, 2004.
- ¹⁶J. Liu, C.-G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, "Dielectric Properties and Maxwell-Wagner Relaxation of Compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$)," *J. Appl. Phys.*, **98**, 093703 (2005).
- ¹⁷Y.-H. Lin, J. Cai, M. Li, C.-W. Nan, and J. He, "High Dielectric and Nonlinear Electrical Behaviors in TiO_2 -Rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 172902 (2006).
- ¹⁸Q. Zhang, T. Li, Z. Chen, R. Xue, and Y. Wang, "The Non-Ohmic and Dielectric Behavior Evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ After Heat Treatments in Oxygen-Rich Atmosphere," *Mater. Sci. Eng., B*, **177**, 168 (2012). \square



Improved geopolymerization of bottom ash by incorporating fly ash and using waste gypsum as additive

Kornkanok Boonserm^a, Vanchai Sata^a, Kedsarin Pimraksa^b, Prinya Chindaprasirt^{a,*}

^aSustainable Infrastructure Research and Development Center, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand
^bDepartment of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 December 2011
 Received in revised form 29 March 2012
 Accepted 1 April 2012
 Available online 10 April 2012

Keywords:

Geopolymer
 Flue gas desulfurization gypsum
 Bottom ash
 Fly ash
 Microstructure
 Compressive strength

ABSTRACT

This research studied the improvement of the geopolymerization of bottom ash (BA) by incorporating fly ash (FA) and using flue gas desulfurization gypsum (FGDG) as additive. The BA:FA ratios of 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, and 0:100 were used as the blended source materials. The source materials were then replaced with 0%, 5%, 10%, and 15% of FGDG. NaOH, sodium silicate and temperature curing were used to activate the geopolymer. Test results indicated that the increase in FA content in the BA–FA blends improved the strengths of geopolymer mortars owing to the high glassy phase content and high reactivity of FA compared to those of BA. The use of up to 10% of FGDG as additive also significantly increased the strengths of geopolymer. In this case, the compressive strength enhancement was due to the increase in the Al^{3+} leached from BA in the presence of SO_4^{2-} and the formation of additional calcium silicate hydrate.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Geopolymer is an alkali-activated aluminosilicate cementitious material with a much smaller CO₂ footprint than traditional Portland cement [1]. Several researches have shown that it possesses good strength and mechanical properties [2]. Geopolymerization process relies on the reaction of silica and alumina with high alkali solution. The source materials can, therefore, be industrial or agricultural by-products and solid waste containing silica and/or alumina.

The use of bottom ash (BA) for making alternative cementitious material can both reduce the growth of Portland cement usage and help solve the problem of waste discard at landfill site. BA can also be used as replacement for sand in mortar and concrete [3]. Mae Moh power plant in northern Thailand produces around 0.8 million tons of pulverized coal combustion (PCC) BA per year. Ground to a proper fineness, this BA can be used as source material for making geopolymer with reasonable strength [4]. Research has also shown that the strength of BA geopolymer was lower than that of FA geopolymer [5]. The physical differences such as morphology, particle size, surface properties, and amorphous phase content affect their abilities to react in geopolymer syntheses [6]. For instance, FA is composed of spherical shape and contains high content of amorphous phase which can greatly improve the compressive strength

of geopolymer. In contrast, BA comprises of large fragments with only a small amount of semi-spherical particles [7] and less glassy constituent phase [8].

FA is a good pozzolan and is widely used to replace Portland cement to improve the properties of concrete [9,10]. Both PCC class C and class F fly ashes are good source materials for producing geopolymer [11,12]. To improve the reactivity of low grade source material such as fluidized bed combustion ashes, it is blended with a good source of silica and alumina such as PCC FA and metakaolin [13,14]. The PCC FA is able to increase the workability of the blended ash mixes, contribute to the packing of the source material and thus enhances the strength of the geopolymer products [13].

In the process of burning of coal to generate electricity, many power plants need to reduce the amount of sulfur emission to the atmosphere. The method of desulfurization results in waste material called flue gas desulfurization gypsum (FGDG) in the form of calcium sulfate. Up to now, this waste gypsum has not been utilized and has been discarded at landfill site. It is known that the incorporation of gypsum alters the performances of the Portland cement concrete. Similarly in geopolymer, the addition of gypsum can enhance the degree of geopolymerization [15]. The leaching of alumina can be improved with the presence of sulfate and thus leads to the strength enhancement [16].

The present work aims to improve the strength development of BA geopolymer mortars with the addition of PCC FA and the use of FGDG as additive. This knowledge would be beneficial to the utilization of these waste materials.

* Corresponding author. Tel.: +66 4320 2355; fax: +66 4320 2355x12.
 E-mail address: prinya@kku.ac.th (P. Chindaprasirt).

2. Materials and methods

2.1. Materials

PCC FA, PCC BA and FGDG from Mae Moh Power Plant in northern Thailand were used. BA was ground and used as the main source material for making geopolymer. The as-received FA was used to replace part of BA to improve the quality of the main source material. FGDG was oven dried at 105 °C, ground and used as additive to improve the strength of the geopolymer. The chemical and mineralogical compositions of FA, BA and FGDG are shown in Table 1. The major oxides of BA and FA were SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and CaO with a small SO₃ content. The main compositions of FGDG were CaO and SO₃ oxides. The physical characteristics of materials are shown in Table 2. The median particle sizes of BA, FA, and FGDG were 32.2, 63.5, and 10.3 μ, the percentages retained on No. 325 sieve were 33, 50 and 3 and the specific gravity were 2.86, 2.52, and 2.39, respectively. Sodium hydroxide solution (NaOH) at 10 M concentration and sodium silicate solution (NS) with 13.8% Na₂O, 32.2% SiO₂, and 54.0% H₂O by weight were used as alkali activators. The local river sand with specific gravity of 2.62 and fineness modulus of 2.85 in saturated surface dry condition was used for making geopolymer mortars. The XRD patterns of BA and FA are shown in Fig. 1. Both of BA and FA contained glassy phase and some crystalline phases of quartz (Q: SiO₂), calcium oxide (C: CaO), and hematite (H: Fe₂O₃). The phases of mullite (M: Al₆Si₂O₁₃) and anhydrite (A: CaSO₄) were only found in FA, while anorthite (N: CaAl₂Si₂O₈) and augite (U: (Ca(Mg,Al)(Si₂,Al)O₆)) were found in BA. The broad hump around 26° (2θ) of BA was smaller than that of FA indicating that the glassy phase of BA was lower than that of FA.

2.2. Details of mixes and tests

The NS/NaOH ratio of 1.0, liquid/ash (L/A) ratio of 0.6 and ash/sand ratio of 2.75 were used for making geopolymer. BA was replaced with FA to obtain the blended source materials with BA:FA ratios of 0:100, 25:75, 50:50, 75:25, and 100:0. The blended ashes were replaced with 0%, 5%, 10%, and 15% of FGDG by weight. Table 3 gives the details of mix proportions and molar oxide ratios. The SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/Na₂O ratios were 4.56–4.76, 0.30–0.35 and 9.0–10.0, respectively which are comparable to the optimum values of SiO₂/Al₂O₃ = 3.0, Na₂O/SiO₂ = 0.3 and H₂O/Na₂O = 10.0 for metakaolin geopolymers [17].

The samples were prepared by mixing BA, FA, and FGDG until the uniform color was obtained. The NaOH was then added and mixed for 5 min. The NS solution was added and mixed for another 5 min. (For geopolymer mortar, sand was then added and mixed again for 5 more minutes). After mixing, the fresh paste or mortar

Table 2

Physical characteristics of BA, FA and FGDG.

Materials	Median particles size (μ)	Specific gravity	Retained on sieve #325%
BA	32.2	2.86	33
FA	63.5	2.52	50
FGDG	10.3	2.39	3

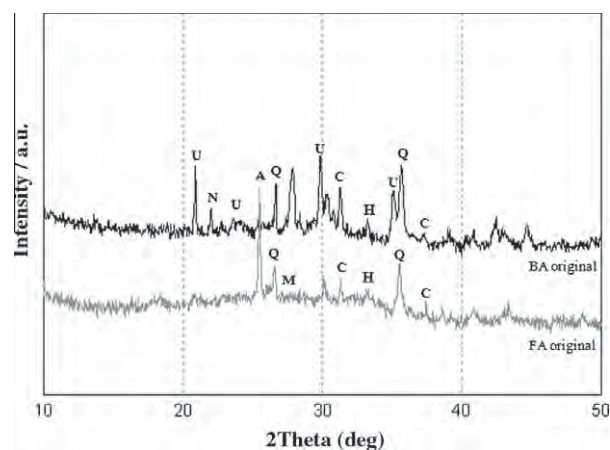


Fig. 1. XRD patterns of BA and FA original.

was casted into plastic 5 × 5 × 5 cm cubic molds in accordance with ASTM C109 [18] and subjected to final vibration of 10 s. The molds were then wrapped with polyvinyl sheet to prevent a loss of moisture. Samples were cured in an electric oven at 40 °C for 48 h and then kept at 25 °C and 50% R.H. room. At the age of 7 days, the mortar samples were tested for compressive strengths in accordance with ASTM C109. The paste samples at 28 days were used for the investigations of microstructures. The fractured surfaces were coated with gold and scanned using JEOL scanning electron microscope (SEM). The pastes were ground to particle size less than 75 μ (passed sieve No. 200) and used for XRD analysis using PANalytical X-ray diffractometer with CuKα radiation and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) at the range of 4000–400 cm^{−1}.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

The compressive strengths of BA and FA geopolymer mortars with different FGDG contents are shown in Fig. 2. Without FGDG,

Table 1

Chemical and mineralogical compositions of BA, FA and FGDG.

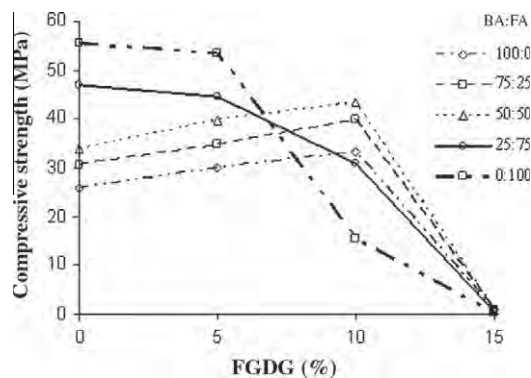
Chemical Composition (%)	Raw materials		
	BA	FA	FGDG
CaO	13.0	24.5	37.7
SiO ₂	35.5	35.2	4.0
Al ₂ O ₃	16.8	16.5	2.0
Fe ₂ O ₃	15.1	13.6	0.5
SO ₃	0.6	1.6	54.1
Na ₂ O	3.8	2.7	0.0
MgO	8.4	3.2	1.6
K ₂ O	1.8	1.9	0.1
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.0
TiO ₂	0.3	0.3	0.0
Loss on ignition	4.7	0.4	14.7
Mineral composition	Quartz, anorthite, augite, magnetite, mullite	Anhydrite, quartz, magnetite, calcium oxide, mullite	Gypsum

Table 3

Mix proportions of BA and/or FA geopolymer with FGDG.

Series	BA:FA	FGDG (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/ Na ₂ O	Ms
A	100:0	0	4.56	0.32	9.00	3.11
		5	4.61	0.33	9.11	3.04
		10	4.65	0.34	9.23	2.97
		15	4.71	0.35	9.35	2.90
B	75:25	0	4.57	0.32	9.16	3.16
		5	4.62	0.32	9.28	3.09
		10	4.67	0.33	9.39	3.01
		15	4.72	0.34	9.51	2.94
C	50:50	0	4.59	0.31	9.34	3.22
		5	4.63	0.32	9.45	3.14
		10	4.68	0.33	9.55	3.06
		15	4.73	0.34	9.67	2.98
D	25:75	0	4.60	0.31	9.52	3.28
		5	4.64	0.31	9.62	3.19
		10	4.69	0.32	9.72	3.11
		15	4.75	0.33	9.83	3.03
E	0:100	0	4.61	0.30	9.71	3.33
		5	4.66	0.31	9.80	3.25
		10	4.71	0.32	9.90	3.16
		15	4.76	0.33	10.00	3.08

Note: water/solid = 0.30.

**Fig. 2.** Compressive strength of BA and FA geopolymer mortars with 0–15% FGDG.

the compressive strengths of pure BA and FA geopolymer mortars were 25.5 and 55.5 MPa, respectively. The degree of geopolymerization of the FA geopolymer is higher than that of the BA geopolymer [5] owing to the high glassy phase content and higher reactivity of FA compared to those of BA. Additionally, Ca²⁺ reacted with silicate from FA and formed additional calcium silicate hydrate (CSH) gel [15,19]. The strength of blended geopolymer mortars, therefore, improved with the increase in the FA content. For the low FA content of 0%, 25%, and 50%, the strengths of geopolymer mortars were reasonable at 25.5, 30.5, and 34.0 MPa, respectively. The addition of 5–10% of FGDG significantly increased the compressive strengths of mortars. For example, the strength of 75:25 (BA:FA) blend replaced with 0%, 5%, and 10% FGDG mortars were 30.5, 35.0, and 40.0 MPa. The strength enhancement was due to the increased Ca²⁺ reacted with silicate and formed additional CSH and also reacted with aluminosilicate group and strengthened the aluminosilicate network [20]. In addition, SO₄²⁻ ions in the system promoted the dissolution of Al³⁺ ions in BA [21] and led to a stronger geopolymer.

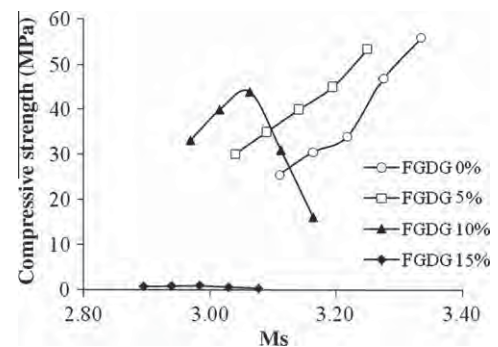
When the FGDG content was increased to 15%, the strengths of all mortar mixes were very low between 0.3 and 1.0 MPa. The high FGDG content obstructed the geopolymerization process and drastically reduced the strength of the mortar. Also for the high FA content of 75% and 100% where the strength of mortars were already high, the incorporation of FGDG decreased the strength of mortars.

The reduction was dependent on the replacement level. At low replacement level of 5% of FGDG, the strengths were slightly reduced. The strength reductions were significant when the replacement levels were 10% and 15%. For the high FA blended mixture, the dissolution of the Si and Al ions was already in a good state and hence the addition of FGDG did not enhance the dissolution of Al ions.

In normal geopolymer system, the molar SiO₂/Na₂O ratios or Ms has a significant effect on strength [22]. The Ms values and strengths of geopolymer mortars were, therefore, plotted as shown in Fig. 3. At low 0% and 5% FGDG, the compressive strengths increased with Ms as expected. At the low dosage level, the effect of FGDG on strength was not large. For 10% FGDG, the trend of compressive strength versus Ms started to change. This was probably due to the increase in effect of FGDG. The mortars with high BA content still exhibited the normal increase in strength with the increase in Ms. For mortars with high FA content, however, the strengths reduced with the increase in Ms indicating the negative effect of FGDG. For high FGDG addition of 15%, the negative effect of FGDG became dominant and the compressive strengths of all mixes were adversely affected.

3.2. Scanning electron microscope

The SEM-photomicrographs of BA and FA geopolymer pastes with different FGDG contents as shown in Fig. 4 indicated that

**Fig. 3.** Compressive strength and Ms of BA and FA geopolymer mortars with 0–15% FGDG.

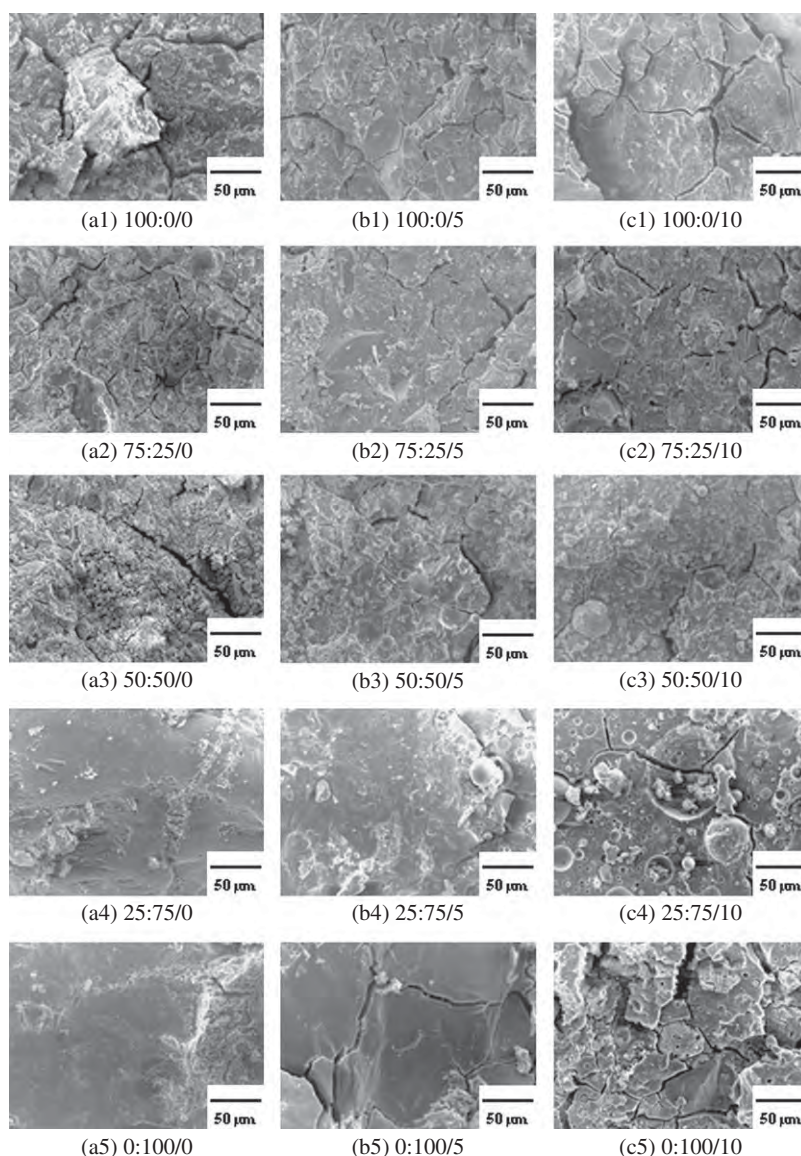


Fig. 4. SEM photography of fractured BA and FA geopolymer pastes (BA:FA/FGDG).

the polymerization products were well-connected structures consisting of glassy phase structures with no definite grain boundary. Without FG DG, the matrices of high FA content geopolymer (mixes with 75% and 100% FA) appeared very dense as shown in Fig. 4a4 and a5. For the mixes with 0%, 25%, and 50% FA, the matrices were less dense and less homogenous as shown in Fig. 4a1–a3. For the low FA mixes (mixes with 0% and 25% FA), the incorporation of 5% and 10% FG DG appeared to improve the homogeneity and the denseness of the matrices as shown in Fig. 4a1–c1 and a2–c2. The principle of activation by FG DG is based on the ability of the sulfate ions to react with alumina in ashes led to the dense aluminosilicate network [23]. For high FA mixes, the incorporation of 10% FG DG appeared to lower the homogeneity and the denseness of the matrices as shown in Fig. 4c4 and c5. The samples with good homogeneity and dense matrix corresponded to mixes with high compressive strengths.

In order to check the Si/Al ratios of the geopolymer products, the EDX study was performed on the FA and BA geopolymer pastes. The results are shown in Table 4. With no FG DG, the geopolymer products of 100% FA and 100% BA mixes contained average Si/Al

Table 4

The Si/Al ratios of BA and/or FA geopolymer pastes with FG DG calculated from EDX.

Series	BA:FA	FGDG (%)	Si/Al ratios
A	100:0	0	5.41
		5	4.43
		10	3.76
E	0:100	0	2.93
		5	3.09
		10	3.33

ratios of 2.93 and 5.41, respectively. The high Si/Al ratio gave geopolymer with low strength but good elasticity properties [24]. The dissolution of Al ions from aluminosilicate glassy phases of FA was much easier than that of BA even though the Al_2O_3 contents of both FA and BA were similar. Furthermore, the Si/Al ratios of FA geopolymer increased, while those of BA geopolymer reduced with the addition of FG DG as shown in Table 4. The dissolution of Al from FA was obstructed, while the dissolution of Al from BA geopolymer was enhanced with the presence of sulfate ions.

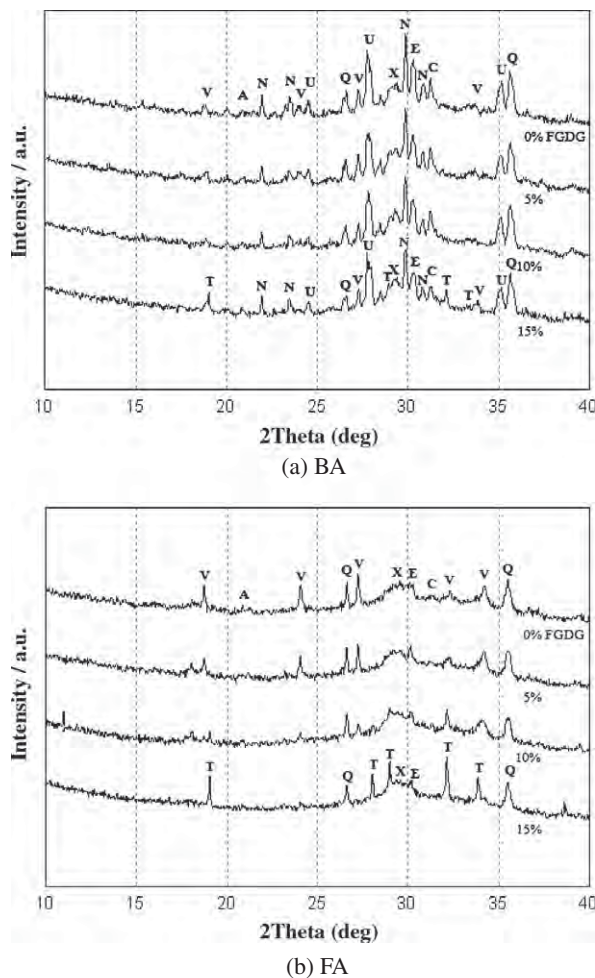


Fig. 5. XRD patterns of BA and FA geopolymer pastes with 0–15% FGDG.

3.3. X-ray diffraction

The XRD patterns of BA and FA geopolymer pastes are shown in Fig. 5. In general, the XRD patterns of the source materials and those of the BA and FA geopolymers were not very different. For BA and FA geopolymer pastes, the intensity peaks of SiO_2 (Q) and

CaO (C) reduced, while CSH (X), amorphous phase, and aluminosilicate gel around 30° (2θ) increased as compared to those of the source materials. Additionally, gehlenite (E: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) phase and the new zeolite phases named vishnevite (V: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and thenardite (T: Na_2SO_4) were presented in both geopolymers.

For BA geopolymer, the phases were transformed into more stable known as anorthite and augite aluminum. The addition of 5–10% FGDG in BA produced the additional increases in CSH, gehlenite, and vishnevite phases. The strength enhancement was due to the presence of some of these crystalline phases [25,26]. The increase of FGDG to 15% produced thenardite (Na_2SO_4) phase which did not contribute to the strength of geopolymer.

For FA geopolymer, the results showed the increases in CSH, vishnevite, and glassy phase compared to BA geopolymer. The incorporation of 5–15% FGDG resulted in an increase in the thenardite phase but a decrease in the vishnevite phase. The large percentage of thenardite phase existed as an impurity in the system [27] and thus weakened the geopolymer.

3.4. IR spectra

The results of the IR spectra of BA and FA source materials and BA and FA geopolymer pastes are shown in Fig. 6. The considerable broad bands located at $3700\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ and $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ were assigned to O–H stretching and H–O–H bending, respectively. These characterized the spectrum of stretching and deformation vibration of O–H and H–O–H groups from the weakly bound water molecules which were adsorbed on the surface or trapped in large cavities between the rings of geopolymer products [28]. The increase in $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratios (Table 3) raised the intensity of peaks at 3500 and 1650 cm^{-1} . The Si–O–Si and Al–O–Si stretching vibrations related to the degree of geopolymerization were detected at the wave number of 950 cm^{-1} . The increases in FA and FGDG provided high intensity Si–O–Si and Al–O–Si bands. The spectra at 1460 cm^{-1} represented the sodium carbonate from carbonation process which resulted from the unreacted Na_2O [17].

The addition of FGDG resulted in a noticeable change in the spectra of BA and FA geopolymer pastes. The SO_4^{2-} bonding was detected at wave numbers of 1200 and 636 cm^{-1} for S=O stretching and Na_2SO_4 , respectively [29]. This demonstrated that SO_4^{2-} ion reacted with alkaline solution and formed SO_4 compound. For BA geopolymer, SO_4 compound could not be detected with the

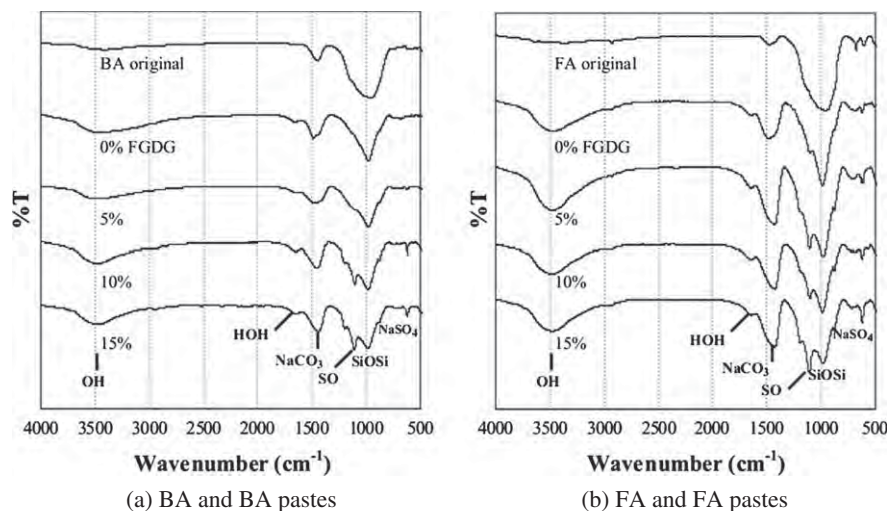


Fig. 6. FTIR of BA, FA and BA and FA geopolymer pastes with 0–15% FGDG.

addition of low FGDG content of 5%. The presences of SO_4 compound were noticeable at 10% and 15% FGDG addition. At high FGDG content of 15%, the SO_4 compounds were clearly observed. The presence of SO_4 compounds in large quantity was related to the very low strength of geopolymer mortars. For FA geopolymer, the presence of SO_4 compound was noticeable with the addition of only 5% FGDG. At the high 10 and 15% FGDG, the peaks at 1200 and 636 cm^{-1} were quite distinctive. This caused the low strengths of FA geopolymer mortars containing FGDG.

4. Conclusions

The results demonstrated that the geopolymerization of BA was enhanced with the blending with FA and the addition of 5% FGDG. The strength of BA geopolymer mortar was lower than that of FA mortar. FA contained a higher amount of glassy phase and was more reactive than BA. The blending of BA with FA, therefore, increased the strength of the BA geopolymer mortars. The incorporation of 5% FGDG also resulted in the strength improvement of BA geopolymer mortar. The presence of sulfate ions increased the dissolution of Al ions from the BA and thus enhanced the geopolymerization and strength of the BA geopolymer. The incorporation of 10 and 15% of FGDG resulted in the thenardite phase which existed as an impurity in the system and weakened the geopolymer.

Acknowledgments

This work was supported by the Electricity Generating Authority of Thailand (EGAT), the Thailand Research Fund (TRF) under the TRF Senior Research Scholar, Grant No. RTA5480004, and the Royal Golden Jubilee Ph.D. program Grant No. PHD/0210/2551.

References

- [1] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Van Deventer JSJ. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cem Concr Res* 2007;37(12):1590–7.
- [2] Davidovits J. Properties of geopolymer cements. In: Krivenko PV editor. *Proceedings of the 1st international conference on alkaline cements and concretes*. Ukraine, 1994. p. 131–49.
- [3] Kula I, Olgunb A, Erdoganb Y, Sevinc V. Effects of colemanite waste, cool bottom ash and fly ash on the properties of cement. *Cem Concr Res* 2001;31(3):491–4.
- [4] Sathonsaowaphak A, Chindaprasirt P, Pimraksa K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *J Hazard Mater* 2009;168(1):44–50.
- [5] Chindaprasirt P, Jaturapitakkul C, Chalee W, Rattanasak U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Manage* 2009;29(2):539–43.
- [6] Jaturapitakkul C, Cheerarat R. Development of bottom ash as pozzolanic material. *J Mater Civil Eng* 2003;15(1):48–53.
- [7] Hart BR, Powell MA, Fyfe WS, Ratanasthien B. Geochemistry and mineralogy of fly-ash from the Mae Moh lignite deposit, Thailand. *Energy Source* 1995;17(1):23–40.
- [8] Demir I, Hughes RE, DeMaris PJ. Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals. *Fuel* 2001;80(11):1659–73.
- [9] Olgun A, Atar N, Bütün V, Erdogan Y. Effect of DMA–MMA diblock copolymer on the properties of Portland and composite cement. *Cem Concr Compos* 2008;30(4):334–46.
- [10] Yilmaz B, Olgun A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone. *Cem Concr Compos* 2008;30(3):194–201.
- [11] Swanepoel JC, Strydom CA. Utilisation of fly ash in geopolymeric material. *Appl Geochem* 2002;17(8):1143–8.
- [12] Chindaprasirt P, Chareerat T, Sirivivatnanon V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem Concr Compos* 2007;29(3):224–9.
- [13] Chindaprasirt P, Rattanasak U. Utilization of blended fluidized bed combustion (FBC) ash and pulverized coal combustion (PCC) fly ash in geopolymer. *Waste Manage* 2010;30(4):667–72.
- [14] Xu H, Li Q, Shen L, Zhang M, Zhai J. Low-reactive circulating fluidized bed combustion (CFBC) fly ashes as source material for geopolymer synthesis. *Waste Manage* 2010;30(1):57–62.
- [15] Rattanasak U, Pankhet K, Chindaprasirt P. Effect of chemical admixtures on properties of high-calcium fly ash geopolymer. *Int J Miner Metall Mater* 2011;18(3):364–9.
- [16] Pimraksa K, Chindaprasirt P. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceram Int* 2009;35(1):471–8.
- [17] Barbosa VFF, MacKenzie KJD, Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymer. *Int J Inorg Mater* 2000;2(4):309–17.
- [18] ASTM C109/C109M-08. Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens). American Society for Testing and Materials, Philadelphia; 2008.
- [19] Guo X, Shi H, Dick AW. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cem Concr Compos* 2010;32(2):142–7.
- [20] Tailby J, MacKenzie JKD. Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals. *Cem Concr Res* 2010;40(5):787–94.
- [21] Ma W, Liu C, Brown PW, Komarneni S. Pore structures of fly ashes activated by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res* 1995;25(2):417–25.
- [22] Chen JH, Huang JS, Chang YW. Use of reservoir sludge as a partial replacement of metakaolin in the production of geopolymers. *Cem Concr Compos* 2011;33(5):602–10.
- [23] Aimin X, Sarker SL. Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste. *Cem Concr Res* 1991;21(6):1137–47.
- [24] Fletcher RA, MacKenzie KJD, Nicholson CL, Shimada S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J Eur Ceram Soc* 2005;25(9):1471–7.
- [25] Álvarez-Ayuso E, Querol X, Plana F, Alastuey A, Moreno N, Izquierdo M, et al. Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. *J Hazard Mater* 2008;154(1–3):175–83.
- [26] Rattanasak U, Chindaprasirt P. Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Miner Eng* 2009;22(12):1073–8.
- [27] Luke K. The effect of natural zeolites on the composition of cement pore fluids at early ages. In: *Proceedings of 12th international congress on the chemistry of cement*, Halliburton, USA; 2007.
- [28] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cem Concr Res* 1999;29(8):1323–9.
- [29] Bakharev T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem Concr Res* 2005;35(6):1233–46.