

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 23**  
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VIII**

**Warszawa–Opole 2015**

---

KRYSTYNA RAJCZYK\*  
ELŻBIETA GIERGICZNY\*\*  
MAREK SZOTA\*\*\*

# Mikrostruktura i właściwości stwardniałych spoiw geopolimerowych z popiołu lotnego

**Słowa kluczowe:** alkaliczna aktywacja, popiół lotny, spoiwa geopolimerowe.

Celem pracy było określenie wpływu alkalicznej modyfikacji na mikrostrukturę i inne właściwości popiołów lotnych. Badaniami objęte zostały popioły lotne konwencjonalne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego, popioły lotne z procesów współspalania biomasy i popioły fluidalne. Wytypowane do badań popioły poddano aktywacji roztworami alkalicznymi. Warunki aktywacji zostały określone w oparciu o dane literaturowe, a uściślono je na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych tak, aby przy możliwie prostych i znanych procesach uzyskać produkt charakteryzujący się odpowiednimi cechami. Uzyskane produkty badane były przy pomocy wielu, nawzajem uzupełniających się metod badawczych: mikroskopii elektronowej, analizy dyfraktometrycznej, termicznej analizy różnicowej. Przeprowadzone zostały również badania cech fizycznych, w szczególności wytrzymałościowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że alkaliczna aktywacja 8-molowym roztworem NaOH, przy stosowaniu procesu niskoprężnego naparzania, może być skuteczna dla otrzymania z popiołów lotnych geopolimerowych wysoko wytrzymałościowych spoiw.

## 1. Wprowadzenie

Badania nad spoiwami geopolimerowymi prowadzone są głównie w celu opracowania nowego materiału o właściwościach podobnych do cementu portlandzkiego i zastosowania takiego materiału na szeroką skalę w budownictwie. Dotychczas nie udało się tego osiągnąć, głównie ze względu na relatywnie wysokie koszty

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, k.rajczyk@icimb.pl

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.giergiczny@icimb.pl

\*\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, m.szota@icimb.pl

niektórych składników, jednak materiały tego typu znajdują zastosowanie w specyficznych dziedzinach, gdzie znaczenie mają ich unikalne właściwości, jak np. bardzo wysoka ogniotrwałość.

Geopolimery według definicji są to nowoczesne, badane już od lat pięćdziesiątych XX w., nieorganiczne, amorficzne, syntetyczne polimery glinokrzemianowe, o specyficznym składzie i właściwościach. Wiązanie cementu portlandzkiego CP przebiega w prosty sposób poprzez hydratację krzemianów wapniowych i powstanie uwodnionej fazy CSH z równoczesnym wydzieleniem wodorotlenku wapnia. Wiązanie cementu geopolimerowego GP przebiega poprzez polikondensację.

Geopolimery składają się z długich łańcuchów – kopolimerów tlenków glinu i krzemu, a także stabilizujących je kationów metali oraz związanej wody. Oprócz dobrze zdefiniowanych łańcuchów polimerycznych, w materiale występują z reguły różne przemieszane fazy, takie jak: tlenek krzemu, nieprzereagowany substrat glinokrzemianowy oraz niekiedy wykrystalizowane glinokrzemiany typu zeolitowego.

Charakterystyczna część geopolimeru – łańcuch polimerowy – składa się z czworościennych struktur  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$ , połączonych między sobą przez wspólne atomy tlenu w dwu- lub trójwymiarową skomplikowaną sieć. Ujemny ładunek fragmentów zawierających glin jest równoważony przez kationy metali. Empiryczny wzór liniowej cząsteczki (pojedynczego łańcucha) geopolimeru to  $\text{M}_n[(\text{SiO}_2)_z\text{AlO}_2]_n \cdot k\text{H}_2\text{O}$ , gdzie M to metal lub kilka metali, zaś liczby n, z i k zależą od składu i sposobu przygotowania konkretnej próbki [1].

Przyjmuje się, że geopolimery są amorficznymi ciałami stałymi, jednak jest to kwestia dyskusyjna, głównie dlatego, że występują w nich tetraedry krzemotlenowe trzecio- i czwartorzędowe. Wskazuje to na występowanie rozbudowanych struktur przestrzennych (jak w zeolitach).

Struktura fizykochemiczna geopolimerów jest bardzo zróżnicowana w zależności od proporcji pierwiastków, pochodzenia materiałów surowcowych (szczególnie pucolany) oraz warunków syntezy. Geopolimery są najczęściej twardymi, odpornymi mechanicznie ciałami stałymi przypominającymi naturalny kamień lub beton. Wszystkie odmiany geopolimerów charakteryzują się bardzo wysoką ogniotrwałością. Cement polimerowy zazwyczaj wiąże szybciej niż cement portlandzki. Jest to jednak czas wystarczający, aby móc go zarobić z wodą i kruszywem w węźle betoniarskim oraz dostarczyć na plac budowy. Według wielu danych literaturowych cement geopolimerowy posiada zdolność do formowania mocnych więzi z kruszywem na bazie skał różnego rodzaju [2].

Pierwotne badania i prace nad możliwością uzyskania dla budownictwa materiału geopolimerowego sprowadzały się głównie do aktywacji alkalicznej granulowanego żużla wielkopiecowego, powstającego przy produkcji stali. Znaczne

zasługi w tym zakresie można przypisać W.D. Głuchowskiemu [3–4] i P.V. Kriwenko [5]. W wyniku prowadzonych przez Głuchowskiego badań została opracowana i wdrożona w warunkach przemysłowych technologia otrzymywania alkalicznych betonów żuźlowych o różnych asortymentach. Intensywne badania związane z alkaliczną aktywacją granulowanego żuźla wielkopieczowego prowadzone były również w kraju, w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, przez Annę Derdacką-Grzymek, Jana Małolepszego, Witolda Brylickiego, Jana Deję i innych [6–8, 10]. Wyniki tych badań zaowocowały opatentowanymi rozwiązaniami [9]. Jednocześnie poszerzyły one w istotny sposób istniejący w tym okresie stan wiedzy, który dotyczył procesu wiązania spoiw aktywowanych alkalicznie oraz rodzaju i struktury powstających połączeń.

Według J. Dei [8] w klasycznych spoiwach żuźlowo-alkalicznych wiążących na powietrzu nie stwierdza się połączeń o charakterze zeolitowym. Zdaniem tego autora powstawanie zeolitów jest możliwe w przypadku żuźla o niskim stosunku C/S i równocześnie wysokim stosunku A/S. Zwiększenie czasu hydratacji lub obróbka hydrotermiczna sprzyjają pojawieniu się produktów hydratacji o strukturze zeolitej. Pierwotne badania podejmowane w krajowych ośrodkach badawczych dotyczyły przede wszystkim aktywacji granulowanego żuźla hutniczego powstającego przy produkcji stali.

W ostatnich latach widoczny jest wyraźny wzrost zainteresowań różnych ośrodków naukowych badaniami nad otrzymaniem spoiwa geopolimerowego. Związane jest to z dążeniami do zmniejszenia emisji dwutlenku węgla z procesów przemysłowych. Biorąc pod uwagę fakt, że przemysł cementowy odpowiedzialny jest obecnie za ok. 10% antropogenicznej emisji CO<sub>2</sub>, propozycja zastosowania cementów geopolimerowych może pozwolić na istotne zmniejszenie obciążenia środowiska.

Na drodze masowego zastosowania tych nowoczesnych materiałów stoi jednak przede wszystkim koszt wodorotlenku sodu, którego w syntezie geopolimerów zużywana jest relatywnie duża ilość (zarówno w postaci czystej, jak i krzemianu sodu), co powoduje, że mimo znacznie mniej energochłonnego i prostszego procesu produkcji, cement geopolimerowy, jak dotychczas, nie jest konkurencją dla cementu portlandzkiego. Dlatego też podejmowane są badania nad możliwością zastosowania jako aktywatora różnego rodzaju odpadowych roztworów alkalicznych. Prowadzone są też poszukiwania dotyczące szerszego wykorzystania odpadów przemysłowych do produkcji cementów geopolimerowych.

## **2. Spoiwa geopolimerowe na bazie popiołów lotnych w świetle danych literaturowych**

Niezbędnym wyjściowym składnikiem dla otrzymania cementu geopolimerowego są glinokrzemiany, których źródłem mogą być surowce naturalne lub odpady przemysłowe, aktualnie głównie granulowany żużel wielkopieczowy lub popioły lotne.

Badania prowadzone wokół cementów geopolimerowych uzyskanych poprzez alkaliczną aktywację żużla i jednocześnie prace związane z syntezą zeolitów z popiołów lotnych doprowadziły do opracowania i rozwoju technologii otrzymywania cementu geopolimerowego poprzez aktywację alkaliczną popiołów lotnych.

Anna Derdacka-Grzymek i Andrzej Stok, jako jedni z pierwszych na świecie, otrzymali spoiwo na bazie popiołów lotnych, stosując jako aktywator roztwór wodorotlenku sodu. Na podstawie przeprowadzonych badań rentgenograficznych, mikroskopowych i termicznych cytowani autorzy ustalili, że proces wiązania i twardnienia bezcementowych spoiw z popiołów lotnych jest wynikiem rozpuszczania się aktywnych składników popiołu lotnego w roztworze wodorotlenku sodu. Powstające żelowe krzemianogliniany ulegają krystalizacji, tworząc uwodniony glinokrzemian sodu typu sodalit. Powstająca faza jest trwała hydraulicznie, co zostało potwierdzone długoterminowymi badaniami wytrzymałości [10]. Silvestrim, Jaarsveld i Deventer uzyskali patent na cement na bazie popiołów lotnych i na sposób jego otrzymywania.

Mechanizm reakcji alkalicznej aktywacji faz glinokrzemianowych zawartych w popiołach lotnych został również opisany w publikacji Inés Garcia-Lodeiro, Olgi Maltseva, Ángeli Palomo, Any Fernandez-Jiménez [11]. Według cytowanych autorów w materiałach zawierających znaczne ilości fazy glinokrzemianowej jak również wapno, w wyniku alkalicznej aktywacji, tworzą się amorficzne uwodnione glinokrzemiany, zeolity oraz żelowane formy. Następnymi produktami reakcji mogą być: zeolity typu hydrosodalit, zeolit P, Na-chabazyt, faujazyt.

Według danych literaturowych nie wszystkie popioły lotne charakteryzują się odpowiednimi własnościami, pozwalającymi na wytworzenie wiążącego, bezcementowego spoiwa. Stopień przydatności popiołów związany jest z zawartością aktywnych składników, które pod wpływem alkalicznego aktywatora przechodzą do roztworu. Ważny jest również stosunek  $\text{SiO}_2$  do  $\text{A}_2\text{O}_3$  w popiołach. Kryterium doboru odpowiednich popiołów powinno uwzględniać również skład szklawa, stopień zdefektowania struktury krystalicznej, głównie mullitu, uziarnienie popiołu oraz zawartość cząstek niespalonego węgla. W ślad za tym ważnym celem badawczym jest ocena właściwości popiołu lotnego pod kątem alkalicznej aktywacji dla wytworzenia geopolimerowego spoiwa.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Materiały użyte do badań i ich charakterystyka

Popioły lotne użyte do badań pochodziły ze spalania węgla kamiennego i brunatnego w kotłach konwencjonalnych i fluidalnych. Do badań wykorzystano również popioły nowej generacji – z procesów współspalania oraz z procesu

odsiarczania spalin, w którym jako sorbent zastosowano kwaśny węglan sodu. Popioły otrzymane z procesu współspalania z węglem zawierały 60% biomasy. Wytypowane do badań popioły charakteryzowały się zróżnicowanym stopniem rozdrobnienia. W tabeli 1 przedstawiono użyte do badań popioły lotne pochodzące z krajowej energetyki zawodowej. Jako aktywator stosowano roztwór NaOH, sporządzony z chemicznie czystego, komercyjnego NaOH.

T a b e l a 1

*Popioły użyte do badań*

Symbol	Rodzaj popiołu
Popiół 1	popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego
Popiół 2	popiół krzemionkowy ze spalania węgla kamiennego
Popiół 3	popiół wapienny ze spalania węgla brunatnego
Popiół 4	popiół wapienny rozmielony
Popiół 5	popiół wapienny ultradrobny
Popiół 6	popiół krzemionkowy specjalny ultradrobny
Popiół 7	popiół krzemionkowy separowany
Popiół 8	popiół z odsiarczania spalin
Popiół 9	popiół ze spalania biomasy

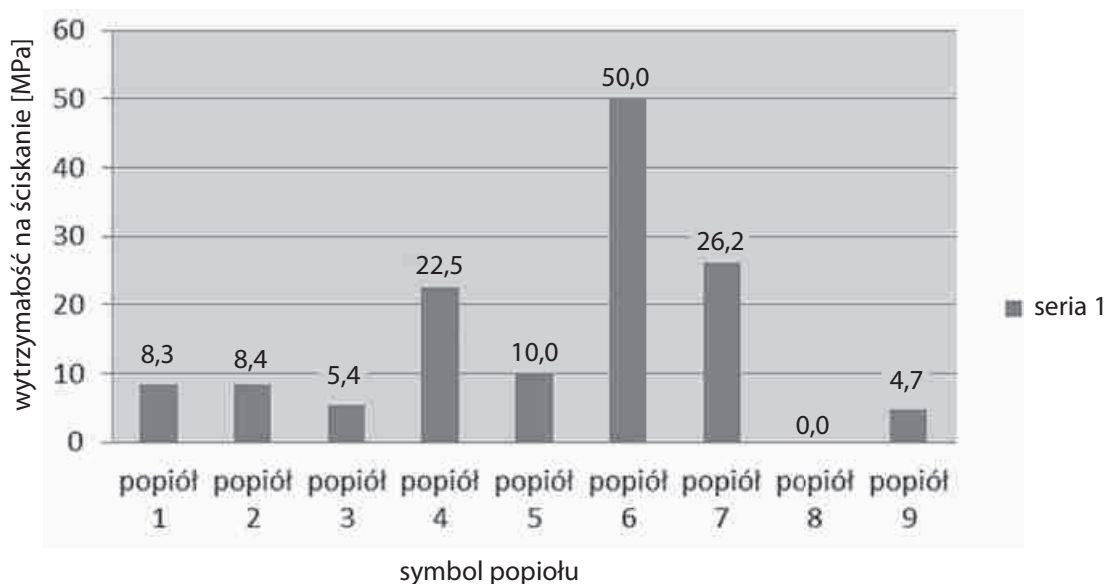
Ź r ó d ł o: Badania własne.

### 3.2. Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych dla uzyskania spoiwa geopolimerowego

W literaturze opisano wiele sposobów syntezy zeolitów na bazie popiołów lotnych. Stosowane parametry syntezy wynikają przede wszystkim z oczekiwanych właściwości i możliwości zastosowania. Najczęściej stosowanymi aktywatorami jest szkło wodne, roztwór NaOH lub mieszanina tych związków przy eksperymentalnie wyznaczonych ich udziałach oraz stężeniu. Dla przyspieszenia reakcji stosowane są warunki niskoprężnego naparzania lub autoklawizacji [12–13]. Według niektórych autorów, podejmujących badania nad uzyskaniem zeolitów z popiołów lotnych, korzystne jest prowadzenie syntezy zeolitów w temperaturze 140°C w czasie 48 godzin [14]. Uwzględniając ekonomiczne aspekty procesu, konieczne jest jednak wyznaczenie optymalnej ilości stosowanych roztworów pozwalających na uzyskanie pożądanych cech wytrzymałościowych spoiwa. Dlatego też w podejściu autorów do otrzymania spoiwa geopolimerowego aktywacja popiołów lotnych została przeprowadzona przy zastosowaniu 8-molowego roztworu NaOH jako środka aktywującego. Zaczyny popiołowe sporządzono przy doświadczalnie ustalonym współczynniku roztwór NaOH/popiół. Po zaro-



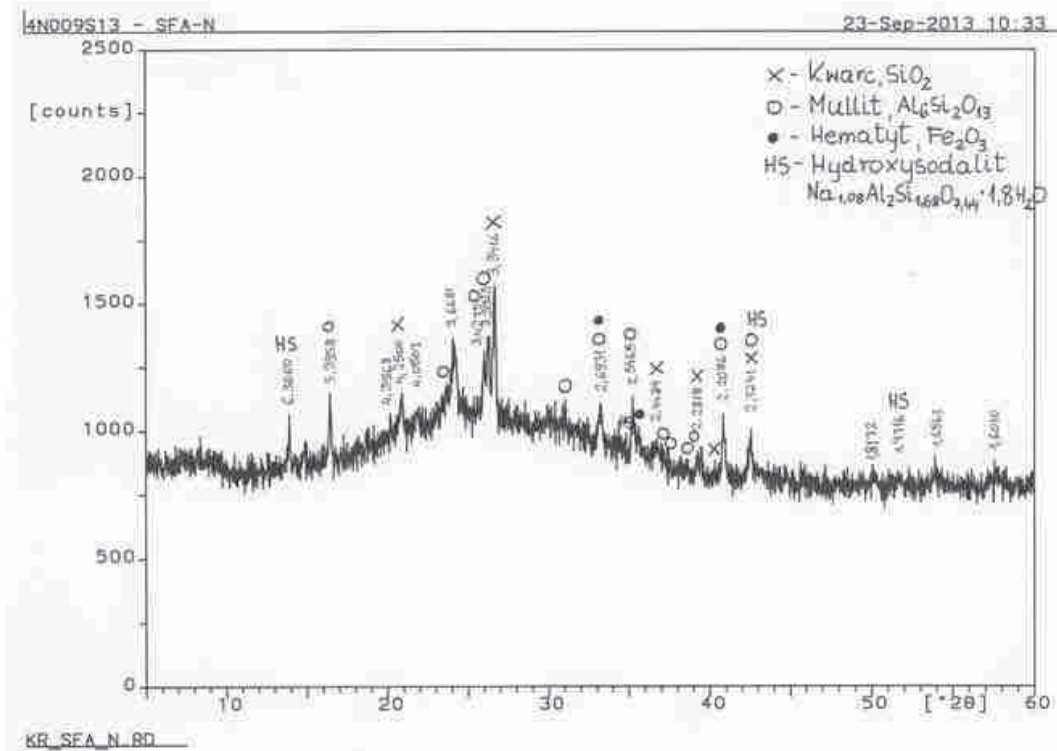
bieniu i zaformowaniu próbki w formach przetrzymywano w warunkach niskopięrznego naparzenia w temperaturze 80°C w cyklu nagrzewanie–przetrzymywanie–chłodzenie trwającym 24 godzin. Następnie stwardniałe belecзки poddawano badaniom wytrzymałościowym, mikroskopowym i rentgenograficznym. Na rycinie 1 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie badanych próbek po przeprowadzonym cyklu niskopięrznego naparzenia (po 24 godzinach).



Źródło: Opracowanie własne.

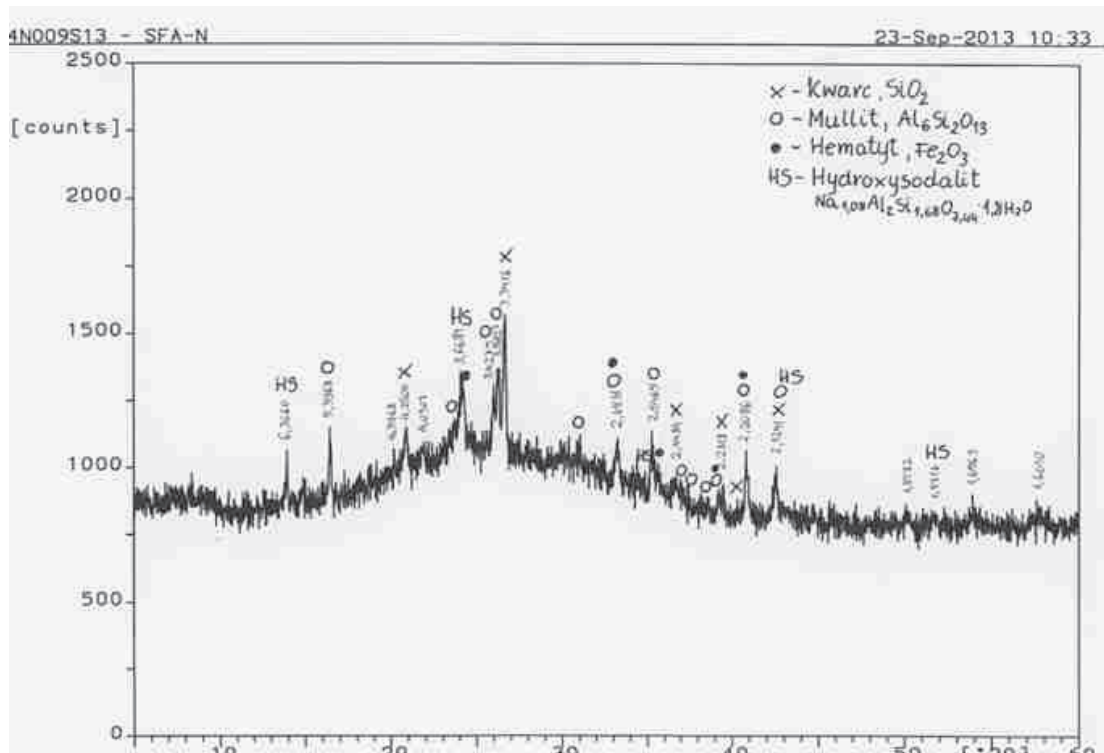
Ryc. 1. Wyniki badań wytrzymałościowych stwardniałych beleczek z popiołów lotnych aktywowanych 8-molowym roztworem NaOH w warunkach niskopięrznego naparzenia w temperaturze 80°C

Zwraca uwagę wysoka wytrzymałość stwardniałego materiału uzyskanego z aktywowanych popiołów krzemionkowych nr 4, 5, 6 i 7, biorąc pod uwagę to, że próbki nie zawierały dodatku cementu, a tego rodzaju popioły w stanie naturalnym nie wykazują żadnych właściwości wiążących. Według autorów prezentowanego artykułu najwyższe wytrzymałości uzyskano dla ultradrobných popiołów krzemionkowych (popiół 6). Na rycinach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań dyfraktometrycznych próbek popiołu 6. Na podstawie dyfraktogramów można wnioskować, że zmiana warunków dojrzewania wpływa na tworzenie się produktów syntezy. W przypadku próbki otrzymanej w warunkach naparzenia już po czasie 24 godzin występują na dyfraktogramie wyraźne refleksy charakterystyczne dla uwodnionego glinokrzemianu sodu – hydroksysodalitu.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Wyniki badań dyfraktometrycznych spoiwa geopolimerowego uzyskanego z popiołu 6, dojrzewającego 24 godziny w warunkach naturalnych

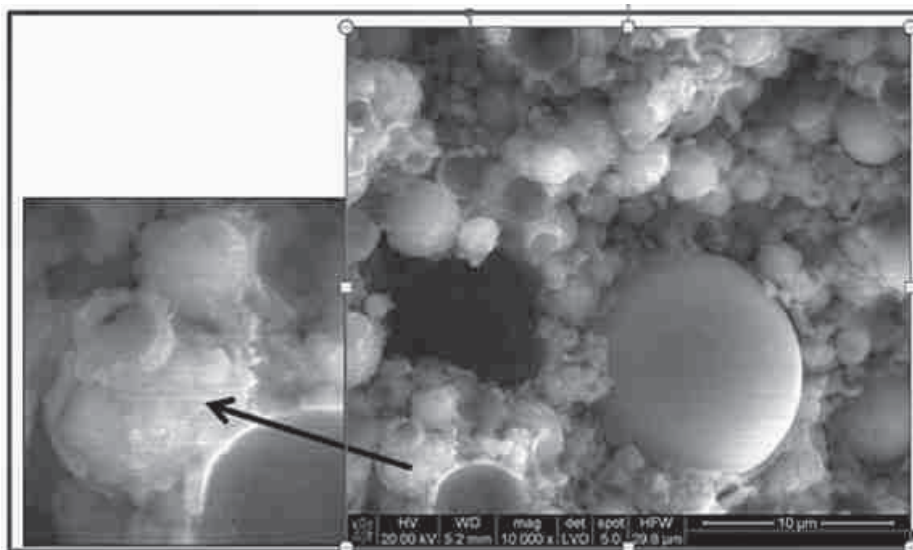


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Wyniki badań dyfraktometrycznych spoiwa geopolimerowego uzyskanego z popiołu 6, dojrzewającego w warunkach naparzenia

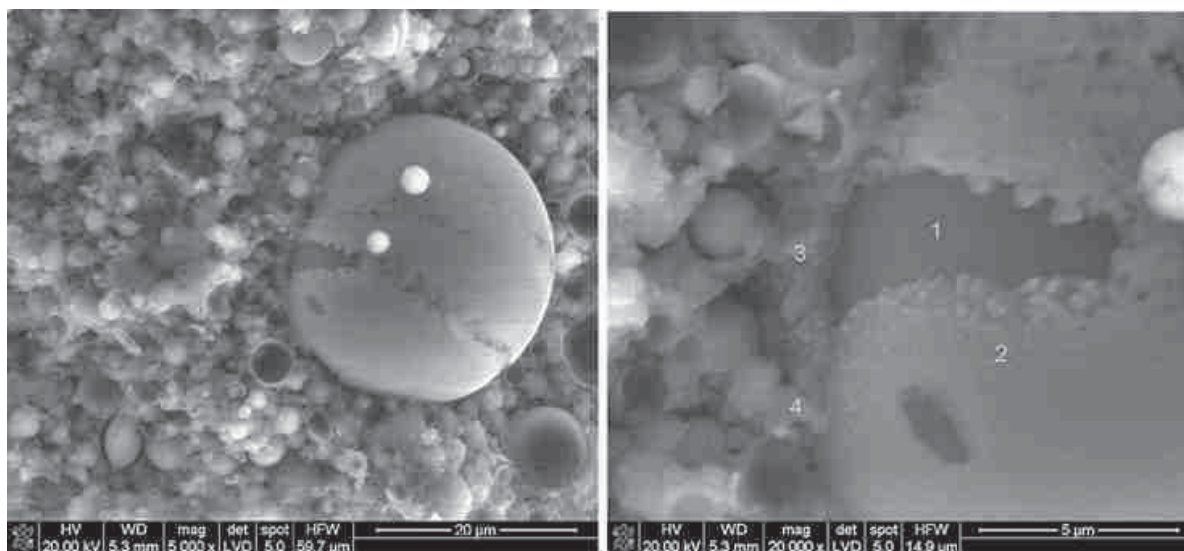


Wyniki badań mikroskopowych przedstawiają strukturę stwardniałego spoiwa geopolimerowego otrzymanego z popiołów 6 w warunkach niskoprężnego naporzania.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Mikroskopowy obraz stwardniałego spoiwa geopolimerowego utworzonego w wyniku aktywacji 8-molowym roztworem NaOH popiołu 6, dojrzewającego w warunkach niskoprężnego naporzania w czasie 24 godzin (w powiększeniu wyodrębnionego obszaru widoczne jest tworzenie się mikrostruktury geopolimerowej wokół ziarna popiołu o średnicy ok. 3 µm)

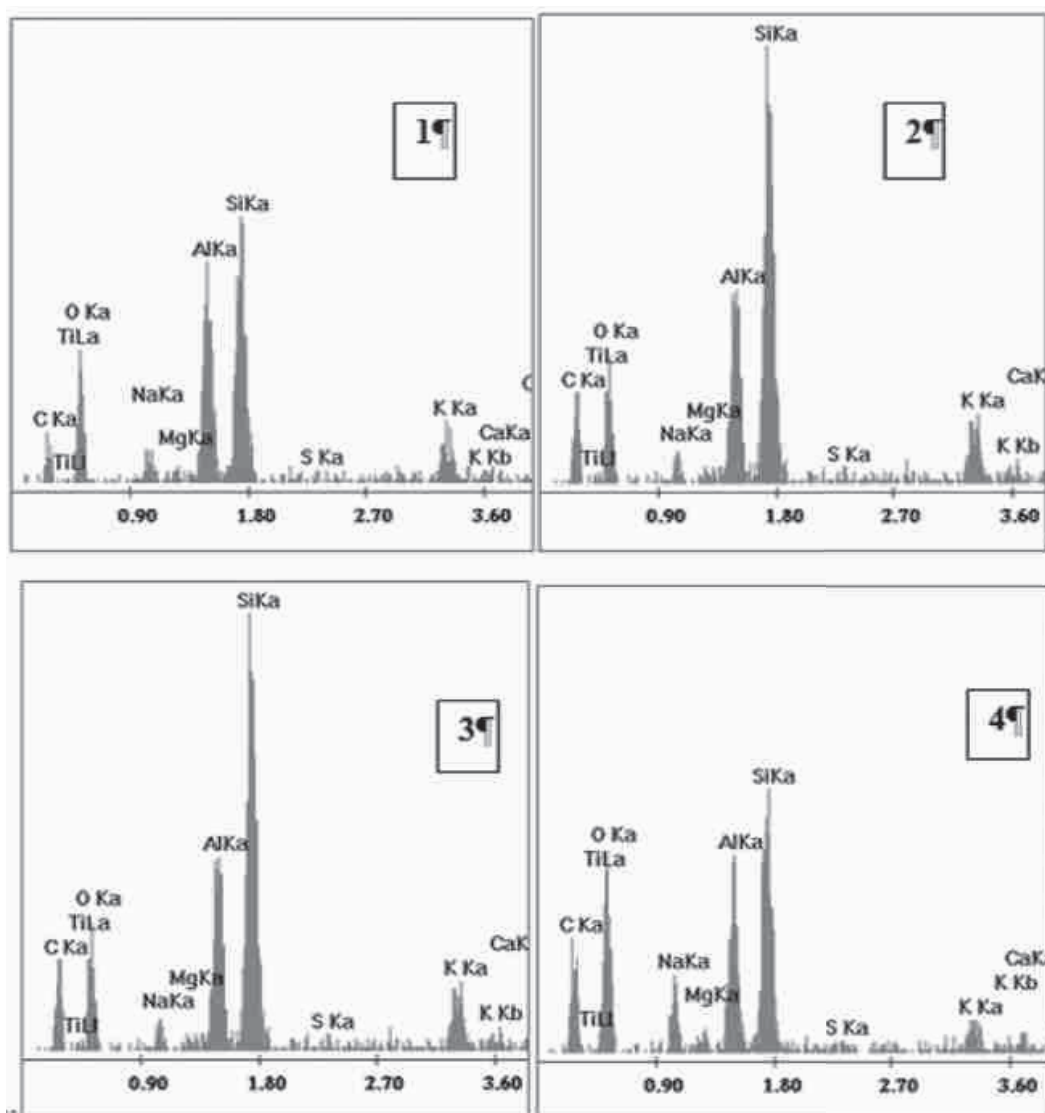


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Mikroskopowy obraz stwardniałego spoiwa geopolimerowego utworzonego w wyniku aktywacji 8-molowym roztworem NaOH popiołu 6, dojrzewającego w warunkach niskoprężnego naporzania w czasie 24 godzin

Obserwacje mikroskopowe i analiza EDS w wybranych punktach obrazu wskazują na tworzenie się na powierzchni ziaren popiołu pod wpływem alkalicznej

aktywacji i naparzenia struktury geopolimerowej glinokrzemianu sodu o zmiennym stosunku Si : Al.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Mikroskopowy obraz stwardniałego spoiwa geopolimerowego utworzonego w wyniku aktywacji 8-molowym roztworem NaOH popiołu 6 wraz z punktową analizą w punktach 1, 2, 3, 4

Tabela 2

Wyniki badań EDS w analizowanych punktach 1, 2, 3, 4 (SEM ryc. 6)

Punkt	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	O
1	3,57	0,78	19,83	31,78	0,00	6,96	0,64	0,00	5,16	31,27
2	2,57	0,73	15,96	41,16	0,41	7,99	0,48	0,00	1,31	29,38
3	7,42	1,48	14,93	27,64	0,44	3,89	1,31	0,00	5,09	37,80
4	7,96	0,99	13,06	17,76	1,45	2,14	1,91	0,41	4,48	48,84

Źródło: Opracowanie własne.

## 4. Wnioski

1. Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych pozwala na otrzymanie spoiwa geopolimerowego, charakteryzującego się wysoką wytrzymałością.
2. Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych jest procesem chemicznym, który prowadzi do przekształcenia amorficznej, szklistej fazy glinokrzemianowej popiołów w geopolimerową strukturę, trudną do zdefiniowania, gdyż utworzone związki wykazują charakter zarówno krystaliczny, polikrystaliczny, jak i amorficzny.
3. Właściwości spoiwa geopolimerowego otrzymanego przez alkaliczną aktywację popiołów zależą nie tylko od rodzaju i ilości aktywatora, temperatury i czasu reakcji, lecz także od rodzaju popiołów.
4. Alkaliczna aktywacja 8-molowym roztworem NaOH, przy stosowaniu procesu niskoprężnego naparzenia, może być skuteczna dla otrzymania z popiołów lotnych wysoko wytrzymałościowego, bezcementowego materiału \*.

## Literatura

- [1] <http://pl.wikipedia.org/wiki/Geopolimer> (5.12.2014).
- [2] D a v i d o v i t s J., *Geopolymer Chemistry and Applications*, Institut Géopolymère, Saint-Quentin 2008.
- [3] G l u k h o v s k y V.D., R o s t o w s k a j a G.S., R u m y n a G.V., *High Strength Slag – Alkaline cements*, [w:] *Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Congress of the Chemistry of cement*, Vol. 3, Paris 1980, s. 164–168.
- [4] G ł u c h o w s k i W.D., *Własności alkaliczno-glinokrzemianowych tworzyw wiążących i betonów*, „Cement, Wapno, Gips” 1976, nr 4, s. 93–96.
- [5] K r i v e n k o P.V., *Alcaline Cements: Terminology, Classyfication, Aspect of Durability*, [w:] *Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Congress of the Chemistry of cement*, Vol. 4, New Delhi 1992, s. 6–7.
- [6] B r y l i c k i W., *Modification of alcali activanted Slag Pastes by use of mineral admixtures*, [w:] *Proceeding of the 10<sup>th</sup> International Congress of the Chemistry of cement*, Vol. 3, Gothemburg 1997, s. 4–7.
- [7] B r y l i c k i W., M a ł o l e p s z y J., S t r y c z e k S., *Alcaliactivated Slag Cementitions Material for Drilling Operation*, [w:] *Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of cement*, Vol. 3, New Delhi 1992, s. 312–318.
- [8] D e j a J., *Skład fazowy zaczynów żuźlowych aktywowanych alkaliami*, „Cement, Wapno, Beton” 2005, nr 3, s. 127–137.
- [9] [www.google.com/patents/EP2061732A2?cl=fr](http://www.google.com/patents/EP2061732A2?cl=fr) (30.09.2013).

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [10] D e r d a c k a - G r z y m e k A., S t o k A., *Bezczementowe spoiwa z popiołu lotnego*, „Cement, Wapno, Gips” 1980, nr 8/9, s. 220–222.
- [11] G a r c i a - L o d e i r o J., M a l t s e v a O., P a l o m o A., F e r n a n d e z - J i m é - n e z A., *Cimenturi hibride alcaline*, Partea 1: *Fundamente hybrid alkaline cements*, „Revista Romana de Materiale/Romanian Journal of Materials” 2012, Vol. 42, No. 4, s. 330–335.
- [12] P a l o m o A., G r u t z e c k M.W., B l a n c o M.T., *Alkali-activated fly ashes: A cement for the future*, „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, Issue 8, s. 1323–1329.
- [13] F e r n a n d e z - J i m é n e z A., P a l o m o A., *Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics*, [w:] *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Congress of the Chemistry of cement*, Durban 2003.
- [14] F e r n a n d e z - J i m é n e z A., P a l o m o A., *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*, „Cement and Concrete Research” 2005, Vol. 35, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605000864> (30.12.2015).

KRYSTYNA RAJCZYK  
ELŻBIETA GIERGICZNY  
MAREK SZOTA

#### MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF GEOPOLYMERIC BINDERS PREPARED USING FLY ASH

**Keywords:** alkaline activation, fly ashes, geopolymeric binders.

The aim of the study was to determine the effect of alkaline modification on microstructure and other properties of the fly ash. The study included the conventional fly ash from bituminous and brown coal combustion, fly ash from biomass co-combustion and fluidized bed combustion. Selected for testing ashes were activated alkaline solutions. The activation conditions have been determined on the basis of literature data and specified on the basis of preliminary researches so to obtain a product with the appropriate features using possibly simple and well-known process. The resulting products were tested using a series of complementary research methods: electron microscopy, powder X-ray diffraction and differential thermal analysis. The investigations of physical properties were carried out, in particular strength development.

The results showed that alkaline activation of 8 M NaOH solution, with the process of the low pressure curing, can be effective for obtain high-strength geopolymeric binders out of fly ashes.