

## **Wpływ uziarnienia granulowanego żużla wielkopiecowego na hydratację cementu hutniczego i jego właściwości**

THE INFLUENCE OF DIFFERENT GRAIN FRACTIONS OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG TO HYDRATION PROCESS OF BLAST FURNACE CEMENT AND ITS PROPERTIES

### **Streszczenie**

Wiele badań i przeprowadzonych analiz potwierdza, że cementy z dodatkiem żużla wielkopiecowego charakteryzują się bardzo korzystnymi właściwościami użytkowymi. Ich niskie ciepło hydratacji, wysoka odporność na działanie środowiska agresywnego chemicznie, mniejszy skurcz w porównaniu do cementów portlandzkich, czy duża szczelność betonu wykonanego na ich bazie otwierają im szeroki zakres zastosowań, wszędzie tam, gdzie trwałość budowli i konstrukcji betonowych ma niezwykle ważne znaczenie.

Tradycyjna metoda produkcji cementów hutniczych polegająca na wspólnym przemiale klinkieru portlandzkiego i żużla w młynach kulowych umożliwia jedynie optymalizację stopnia rozdrobnienia gotowego spoiwa, czy ilość wprowadzanego dodatku. Modyfikacja tych parametrów daje niewielkie możliwości sterowania właściwościami cementów, co w praktyce bardzo ogranicza szeroki zakres możliwości kształtowania cech jakościowych cementu jakie daje udział żużla. Oddzielne mielenie żużla otwiera nowe możliwości sterowania parametrami gotowych cementów.

Wykonane badania wybranych frakcji ziarnowych zmielonego w młynie pionowym granulowanego żużla pokazują, że różnią się one składem fazowym oraz strukturą szkieletu żużlowego, stąd ich wpływ na proces hydratacji i właściwości użytkowe cementów hutniczych nie jest taki sam. Wyniki badań wskazują, że metoda mielenia granulowanego żużla wielkopiecowego jest jednym z najważniejszych czynników decydujących o aktywności hydraulicznej żużla.

## Abstract

Results of many researches and analysis show, that adding of granulated blastfurnace slag to cement increases its properties. Low heat of hydration, sulfate resistance, lower shrinkage in comparison to Portland cement and high impenetrability of concrete made of this type of cement make it a perfect component of all buildings and other concrete constructions which must follow very strict durability requirements.

Traditional way of blastfurnace cement production, which is common grinding of both clinker and granulated blastfurnace slag in ball mills, allows only to optimize grinding level of final binder or amount of an additive. In such scenario, even significant modification of any of these two parameters enables to shape final products' features in a very limited range. As a consequence, potential spectrum of application of metallurgical cements because of its unique attributes is narrowed. Separation of slag grinding breaks this limitation and allows to substantial modification of cement properties, which automatically opens the floor to new opportunities.

Current research of chosen grain fractions of slag grinded in ball mill clearly shows differences in phase composition and the structure of granulated blastfurnace slag between different fractions, which directly influences hydration process and usable properties of final product. Results prove that grinding method of granulated blastfurnace slag is one of the most important factor to determine hydraulic activity of the slag.

## 1. Wprowadzenie

Trudno wyobrazić sobie współczesny przemysł cementowy bez dodatków mineralnych. Wprowadzenie do cementu materiałów o właściwościach hydraulicznych, pucolanowych czy wypełniaczy jest korzystne ze względu na właściwości użytkowe spoiwa, a także ze względów ekologicznych i ekonomicznych. Stosowanie dodatków daje możliwość rozwiązania wielu współczesnych problemów takich jak utylizacja odpadów, ograniczenie energochłonności procesów, czy redukcja emisji gazów cieplarnianych [1-3].

Dodatki mineralne obecne są w składzie cementu niemal od początku istnienia przemysłu cementowego. Pierwsza produkcja cementu z granulowanym żużlem wielkopiecowym miała miejsce już w 1863 [1-3]. Dodatki modyfikują zarówno właściwości świeżej mieszanki (np. czas wiązania), jak również stwardniałej zaprawy (np. dynamika narastania wytrzymałości, porowatość, skurcz, odporność na agresję chemiczną). Zastąpienie w cemencie części klinkieru portlandzkiego innym składnikiem zmniejsza szkodliwe oddziaływanie przemysłu cementowego na środowisko. Klinkier należy bowiem do materiałów, których produkcja wiąże się z emisją do atmosfery dużych ilości  $\text{CO}_2$  powstającego podczas spalania paliw i rozkładu węgla wapnia [1].

Szczególne znaczenie w chemii cementu odgrywa granulowany żużel wielkopiecowy, który powstaje jako odpad podczas produkcji surówki żelaza [4]. Obok popiołu lotnego krzemionkowego jest on najczęściej stosowanym dodatkiem mineralnym. W odróżnieniu od popiołu lotnego granulowany żużel twardnieje samodzielnie [1], a wytrzymałość stwardniałego zaczynu po 28 dniach dojrzewania może osiągać poziom nawet 10 MPa [5]. Początkowo jakość produkowanych cementów z dodatkiem żużla determinowały możliwości techniczne i technologiczne przemysłu hutniczego i cementowego. Niski wskaźnik aktywności żużla  $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$  (wynoszący ok 1,0) wynikający ze stosowania rud żelaza bogatych w związki krzemu, niski stopień zeszklenia (75–85%) oraz niedostateczne rozdrobnienie żużla będące następstwem jego wspólnego mielenia z klinkierem portlandzkim w młynach kulowych pracujących w cyklu otwartym, były powodem niskiej aktywności takich cementów [6]. Postępy w technologiach hutniczych i przemiale cementu, a także rozwój metod badawczych przyczyniły się do zmiany wielu czynników wpływających na poprawę jakości produkowanego żużla, co także przekłada się na lepszą jakość cementu. Dzisiaj zawartość fazy szklistej w granulowanym żużlu wielkopiecowym z Huty Katowice, jednej z dwóch czynnych hut w Polsce, wynosi 98–99% przy wskaźniku zasadowości prawie 1,4, a sam żużel posiada ugruntowaną pozycję w technologii cementu. Świadczy o tym między innymi stan europejskiej normalizacji w zakresie cementów powszechnego użytku. W normie zharmonizowanej PN-EN 197-1 [7] uwzględniono produkcję i stosowanie cementów zawierających nawet 95% granulowanego żużla, wyodrębniając dla nich osobną grupę cementów hutniczych (CEM III).

Aktualnie granulowy żużel wielkopiecowy jest stosowany masowo przez przemysł cementowy na całym świecie. W 2015 zostało zużyte 43,7 mln ton żużla, w tym w krajach Unii Europejskiej 11,7 mln ton. W Polsce zużycie granulowanego żużla wielkopiecowego od 2000 roku wzrosło z 0,86 mln do 1,41 mln ton w 2015 roku [8] i byłoby jeszcze większe, gdyby nie spowolnienie dynamiki produkcji stali surowej, a tym samym mniejsza ilość wytworzonego granulowanego żużla wielkopiecowego [9].

Wymagania stawiane nowoczesnym materiałom wiążącym to przede wszystkim trwałość i wysoka wytrzymałość. Stosowanie cementów hutniczych umożliwia uzyskanie betonów o takich właśnie właściwościach. Dotychczas dobrze poznane sposoby podnoszenia aktywności żużli polegały na stosowaniu drobnego przemiale, albo użyciu

klinkieru klasy 42,5, co niewątpliwie wpływa korzystnie na tempo przyrostu wytrzymałości, ale jest zabiegiem energochłonnym [3, 10, 11]. Powierzchnia właściwa nie jest jednak parametrem, który w pełni charakteryzuje stopień rozdrobnienia cementu i nie pozwala na wyjaśnienie różnic we właściwości użytkowych różnych cementów [12]. Wynika to z faktu, że każda frakcja ziarnowa cementu jest w innym stopniu odpowiedzialna za dynamikę przyrostu wytrzymałości [13]. Autorka artykułu podjęła próbę określenia wpływu wybranych frakcji ziarnowych granulowanego żużla wielkopiecowego na właściwości użytkowe cementów hutniczych.

## 2. Materiały

### 2.1. Granulowany żużel wielkopiecowy

Do badań zastosowano granulowany żużel wielkopiecowy, którego wartości współczynników zasadowości i aktywności kwalifikują do grupy materiałów zasadowych o średniej aktywności. Parametry żużla zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry przemysłowego granulowanego żużla wielkopiecowego

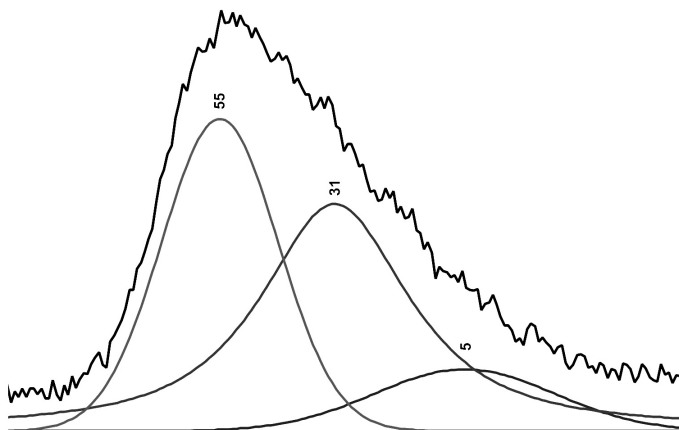
| Parametr                        | Udział / wartość |
|---------------------------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 38,06%           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8,10%            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,35%            |
| CaO                             | 40,13%           |
| MgO                             | 9,21%            |
| M <sub>Z</sub> <sup>*</sup>     | 1,07             |
| M <sub>a</sub> <sup>**</sup>    | 1,51             |
| CaO+MgO+SiO <sub>2</sub> ≥ 67 % | 87,4%            |
| CaO+MgO/SiO <sub>2</sub> > 1,0  | 1,3              |
| faza szklista                   | 90,3%            |

$$* M_Z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

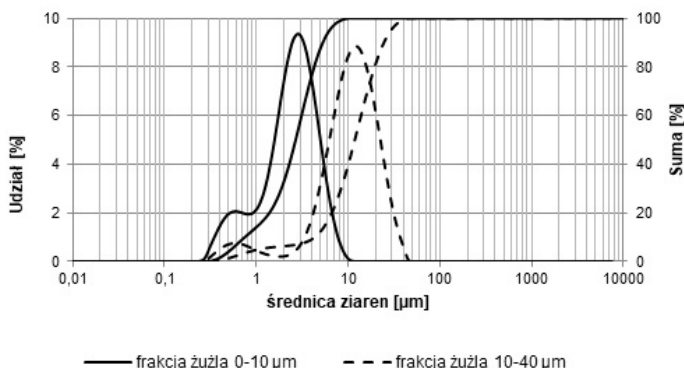
$$** M_a = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

Granulowany żużel wielkopiecowy zawierał glin o różnej koordynacji. Widma <sup>27</sup>Al NMR wskazywały na obecność w żużlu glinu w koordynacji tetraedycznej (AlO<sub>4</sub>) – występowanie piku w położeniu około 60 ppm, glinu w koordynacji oktaedycznej (AlO<sub>6</sub>) w położeniu około 0 ppm oraz (AlO<sub>5</sub>) w położeniu około 30 ppm. Stosunek koordynacji tetraedycznej do oktaedycznej wynosił 3,26.

Zmielony żużel wielkopiecowy został rozfrakcjonowany w klasyfikatorze powietrznym na frakcje ziarnowe: 0–10 µm, 10–40 µm, 40–63 µm oraz powyżej 63 µm. Do badań wybrano najdrobniejszą frakcję (0–10 µm) i średnią (10–40 µm).

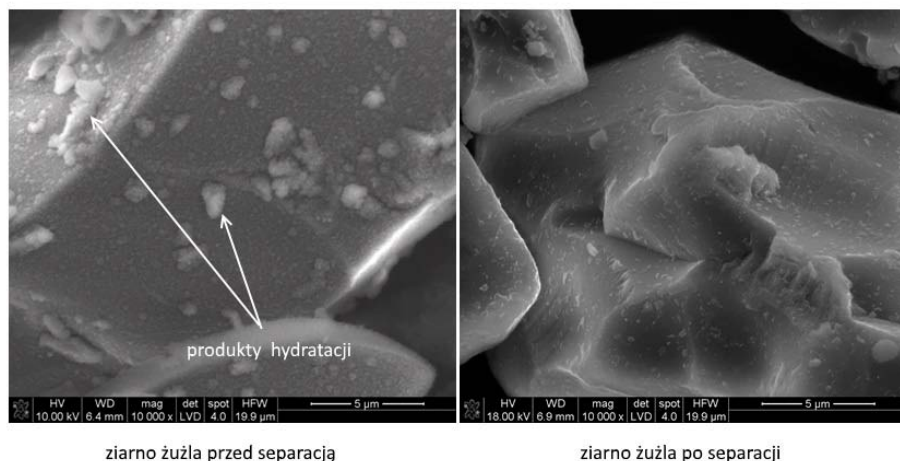


Rys. 1. Widma  $^{27}\text{Al}$  NMR granulowanego żużla wielkopieczowego



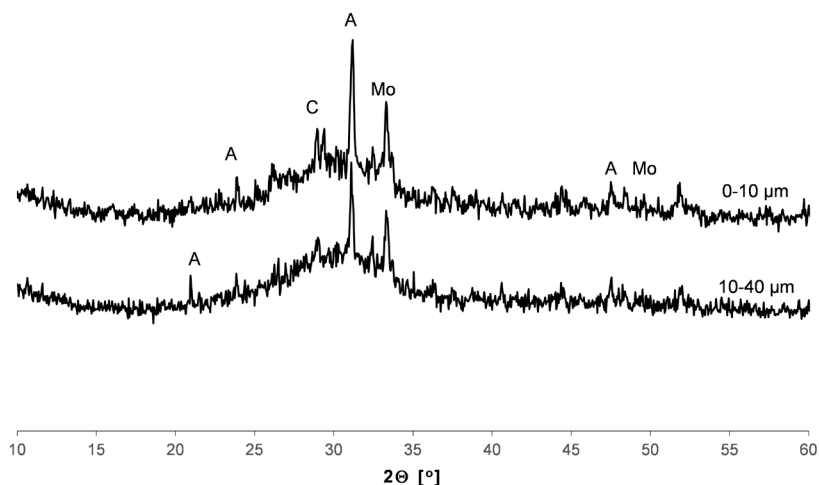
Rys. 2. Rozkład wielkości ziaren frakcji ziarnowych 0–10  $\mu\text{m}$  oraz 10–40  $\mu\text{m}$  granulowanego żużla wielkopieczowego

W przypadku obydwu frakcji ziarnowych obserwuje się dwumodalny rozkład ziaren z drugą wartością modalną odpowiadającą wielkości ziarna ok. 0,5  $\mu\text{m}$ . Submikronowa frakcja stanowi ok. 15% i 5% objętości odpowiednio dla frakcji 0–10  $\mu\text{m}$  i 10–40  $\mu\text{m}$ . Jej obecność z powiązано z mechanicznym wzajemnym oddziaływaniem na siebie cząstek w separatorze, w wyniku czego następuje oddzielenie cienkiej warstwy produktów hydratacji, które zdążyły utworzyć się na ziarnach zmielonego żużla. Potwierdzeniem tego są obrazy powierzchni ziaren żużla zmielonego wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego przed i po separacji (rys. 3). Wyraźnie widoczne na powierzchni ziaren przed separacją pojedyncze konglomeraty hydratów znikają po rozfrakcjonowaniu żużla.



Rys. 3. Mikrofotografia SEM powierzchni ziarna żużla a) przed separacją b) po separacji

W obydwu frakcjach ziarnowych żużla zidentyfikowano melilitę. Zauważalny jest wyraźny spadek zawartości melilitów wraz ze wzrostem wielkości ziaren żużla. Badania rentgenograficzne potwierdziły obserwacje mikroskopowe dotyczące obecności w drobnej frakcji produktów hydratacji. Na dyfraktogramach frakcji 0-10  $\mu\text{m}$  widoczne są refleksy pochodzące od kalcytu.

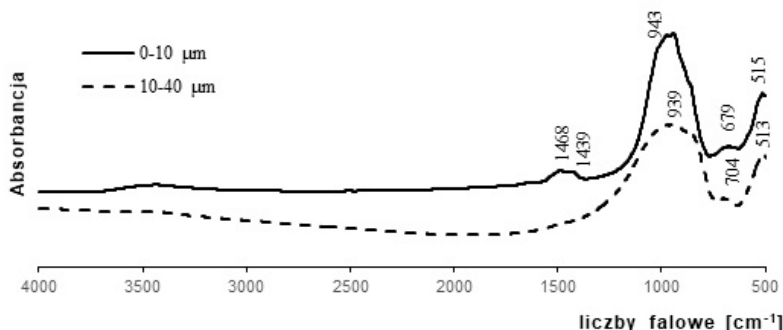


Rys. 4. Dyfraktogramy frakcji ziarnowych granulowanego żużla wielkopieczowego (A – akermanit, Mo – monticellit, C – kalcyt)

Badanie struktury frakcji żużlowych wykonane metodą spektroskopii w podczerwieni w zakresie pomiarowym  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  (rys. 5) wskazały na istnienie w badanych materiałach szkieletu glinokrzemianowego. Wskazuje na to obecność dwóch intensywnych pasm odpowiadających liczbom falowym  $940$  i  $513\text{ cm}^{-1}$  związanych z drganiami rozciągającymi

Si-O oraz drganiami deformacyjnymi O-Si-O [14, 15]. Potwierdzają to dodatkowo charakterystyczne pasma w zakresie  $670\div710\text{ cm}^{-1}$  związane z mostkami Si-O-Si oraz Si-O-Al [16]. Głównie pasma uwidaczniają się przy tej samej liczbie falowej, lecz ich intensywność jest mniejsza dla grubszej frakcji żużla. Zwiększa się także jego szerokość połówkowa. Można przypuszczać, że związane jest to z malejącą liczbą tetraedrów krzemianowych tworzących bardziej usieciowaną strukturę żużla.

W widmach drobnej frakcji ziarnowej pojawia się także pasmo w zakresie  $1439\div1468\text{ cm}^{-1}$  związane z obecnością węglanów w materiale. Jego dualny charakter dowodzi, że poza kalcytem obecny jest w tej frakcji także inny związek zawierający grupę  $\text{CO}_3^{2-}$  [16]. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że drobna frakcja ( $0\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ ) ma strukturę fazy szklistej o niższym stopniu usieciowania, bogatszą w glin.



Rys. 5. Zestawienie widm FTIR frakcji ziarnowych granulowanego żużla wielkopiecowego

## 2.2. Klinkier portlandzki

Do badań wykorzystano klinkier portlandzki wyprodukowany w Cementowni ODRA, o składzie podanym w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny i fazowy klinkieru portlandzkiego

| Parametr                    | Udział |
|-----------------------------|--------|
| $\text{SiO}_2$              | 20,32% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$     | 6,65%  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$     | 3,32%  |
| CaO                         | 65,20% |
| MgO                         | 1,38%  |
| $\text{SO}_3$               | 0,56%  |
| $\text{C}_3\text{S}$        | 69,2%  |
| $\text{C}_2\text{S}$        | 7,9%   |
| $\text{C}_3\text{A}$        | 9,2%   |
| $\text{C}_4\text{AF}$       | 10,7%  |
| $\text{CaO}_{\text{wolne}}$ | 1,6%   |

Na potrzeby badań klinkier portlandzki zmielono do powierzchni właściwej według Blaine'a  $4200 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Jego charakterystykę właściwości fizycznych i mechanicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizyczne i mechaniczne klinkieru portlandzkiego

| Parametr                               | Wartość                      |
|----------------------------------------|------------------------------|
| Powierzchnia właściwa (wg Blaine'a)    | $4200 \text{ cm}^2/\text{g}$ |
| Woda zarobowa                          | 25,7%                        |
| Początek czasu wiązania                | 165 min                      |
| Koniec czasu wiązania                  | 210 min                      |
| Stalność objętości                     | 0,5 mm                       |
| Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach  | 24,3 MPa                     |
| Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach | 49,8 MPa                     |

Klinkier portlandzki charakteryzował się wysoką wytrzymałością wczesną oraz wytrzymałością normową odpowiadającą klasie 42,5.

### 2.3. Składy cementów hutniczych

Do badań przygotowano cementy hutnicze wykorzystując dwie wybrane frakcje ziarnowe żużla. Skład cementów dobrano w taki sposób, aby zawartość żużla odpowiadała składowi normowemu dla grupy CEM III B ( $66 \pm 80\%$ ). Jako regulator czasu wiązania użyto syntetycznego gipsu w ilości 5%. Składy cementów podano w tabeli 4.

Tabela 4. Skład cementów hutniczych zawierających drobną i średnią frakcję ziarnową granulowanego żużla wielkopiecowego

| Oznaczenie cementu | Całkowity udział żużla | Udział poszczególnych frakcji ziarnowych żużla |                             | Udział klinkieru |
|--------------------|------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|                    |                        | frakcja 0–10 $\mu\text{m}$                     | frakcja 10–40 $\mu\text{m}$ |                  |
| C                  | 0%                     | -                                              | -                           | 100%             |
| CS1                | 80%                    | 100%                                           | -                           | 20%              |
| CS2                |                        | 75%                                            | 25%                         |                  |
| CS3                |                        | 50%                                            | 50%                         |                  |
| CS4                |                        | 25%                                            | 75%                         |                  |
| CS5                |                        | -                                              | 100%                        |                  |

## 3. Metody badań

Przygotowane cementy hutnicze zostały poddane badaniom normowym obejmującym oznaczenia czasu wiązania oraz badaniom wytrzymałościowym po 2, 7, 28 i 90 dniach, zgodnie z metodami zawartymi w normach PN-EN 196-3 [17] oraz PN-EN 196-1 [18]. Oznaczenie szybkości i ilości wydzielanego ciepła hydratacji wykonano według normy PN-EN 196-8 [19].

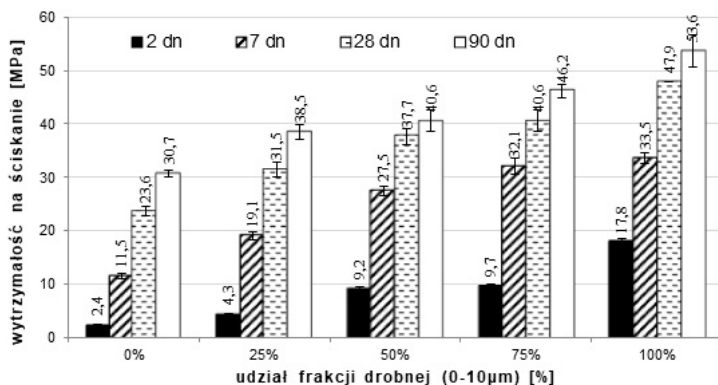
Uzupełnieniem zakresu badań normowych było oznaczenie składu fazowego hydratyzujących zaczynów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz analizy termicznej (DTA/TG/EGA). Do badań przygotowano zaczyny cementowe, które umieszczano w zamkniętych pojemnikach wypełnionych wodą. Po 28 dniach dojrzewania próbki wyciągnięto przerywając proces hydratacji, wysuszono podciśnieniowo, a następnie rozcierano aż do uzyskania uziarnienia poniżej 0,040 mm.

Do oceny hydratacji cementów i wpływu poszczególnych frakcji ziarnowych żużla na jej przebieg wykorzystano obserwacje zmian zachodzących w fazie ciekłej hydratyzujących zaczynów, wykorzystując metodę konduktometryczną opartą na pomiarze przewodnictwa jonowego zawiesiny, które zmienia się wraz ze zmianą stężenia jonów w roztworze [20].

Do obserwacji mikrostruktury hydratyzujących zaczynów cementowych posłużyła elektronowa mikroskopia skaningowa SEM.

## 4. Wyniki badań i dyskusja

Badania wytrzymałości przeprowadzono na próbkach zapraw cementowych przygotowanych w formie beleczek o wymiarach 40x40x160 [mm] zgodnie z PN-EN 196-1 [15]. Do wykonania zapraw poza cementami wykorzystano piasek normowy oraz wodę destylowaną o temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Stosunek w/c wynosił 0,5. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 6.

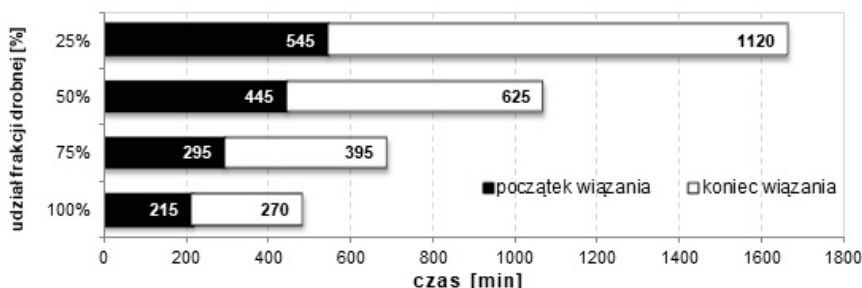


Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie cementów hutniczych CEM III/B o zmiennym udziale frakcji drobnej (0–10μm) granulowanego żużla wielkopiecowego

Uzyskane wyniki wskazują wyraźny wpływ frakcji drobnej żużla na wytrzymałość cementów w całym okresie ich dojrzewania. Wraz ze wzrostem jej udziału wytrzymałość cementu rośnie. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się przy całkowitej eliminacji frakcji średniej żużla w składzie cementu. Różnica wytrzymałości normowej (28 dni) pomiędzy cementami zawierającymi dwie różne frakcje żużla (CS1 oraz CS5) wynosi 26,9 MPa, z tym, że wytrzymałość zaprawy z frakcją drobną żużla przewyższa wytrzymałość cementu referencyjnego, a wytrzymałość cementu z frakcją średnią osiąga jedynie 47% tej wartości. W dłuższych okresach dojrzewania (90 dni) dynamika narastania wytrzymałości zostaje zachowana.

Cementy zawierające 100% frakcji drobnej można zaklasyfikować, zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 197-1 [6], do grupy cementów hutniczych CEM III/B w klasie wytrzymałościowej 42,5 N. Wprowadzenie frakcji średniej uniemożliwia osiągnięcie tak wysokich klas wytrzymałości.

Czas wiązania cementu uległ wyraźnemu skróceniu wraz ze wzrostem ilości drobnej frakcji żużla w cemencie (rys. 7). Zastąpienie 50% frakcji drobnej frakcją średnią powoduje ponad dwukrotne wydłużenie zarówno początku, jak i końca wiązania. Najdłuższy czas wiązania, przekraczający 18 h wykazują cementy z najmniejszą zawartością frakcji drobnej (25%).



Rys. 7. Początek i koniec czasu wiązania cementów hutniczych CEM III/B o zmiennym udziale frakcji drobnej (0–10µm) granulowanego żużla wielkopiecowego

Badanie szybkości i ilości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementów hutniczych wykonano przy stałym wskaźniku w/s wynoszącym 0,5. Naważkę żużla o masie 20 g zmieszano z wodą destylowaną i umieszczano w komorze pomiarowej aparatu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 5.

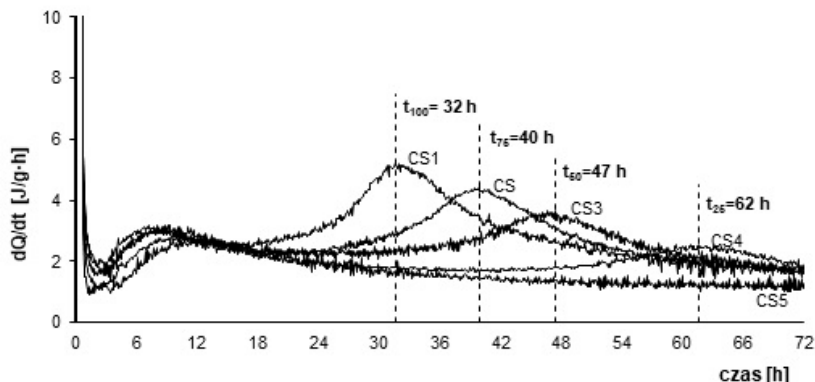
Tabela 5. Ciepło hydratacji zaczynów cementów hutniczych CEM III/B ze zmienną zawartością frakcji drobnej (0–10µm) i średniej (10–40µm) granulowanego żużla wielkopiecowego

| Oznaczenie cementu | Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła [J/g] |      |       |              |       |       |
|--------------------|--------------------------------------------|------|-------|--------------|-------|-------|
|                    | 12 h                                       | 24 h | 36 h  | 41h          | 48h   | 72 h  |
| CS1                | 39,3                                       | 71,5 | 123,6 | <b>141,9</b> | 162,0 | 209,9 |
| CS2                | 37,8                                       | 67,0 | 100,3 | <b>121,2</b> | 146,3 | 196,9 |
| CS3                | 37,7                                       | 66,8 | 95,0  | <b>108,3</b> | 131,7 | 187,9 |
| CS4                | 33,3                                       | 60,0 | 81,9  | <b>90,4</b>  | 102,7 | 154,2 |
| CS5                | 20,3                                       | 56,8 | 77,4  | <b>84,7</b>  | 94,3  | 124,3 |

Wszystkie badane cementy hutnicze charakteryzowały się bardzo niskim ciepłem hydratacji.

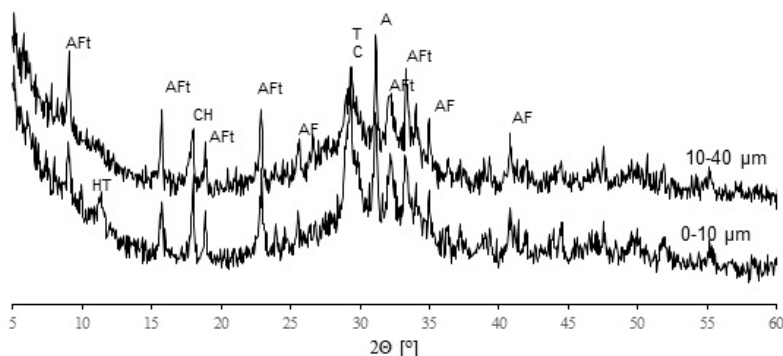
Obecność frakcji drobnej żużla determinuje moment i intensywność pojawienia się na krzywej mikrokalorymetrycznej drugiego piksu (rys. 8). Wraz ze spadkiem jej zawartości następuje opóźnienie efektu cieplnego reakcji i zmniejszenie jego intensywności. Przy 100% udziale frakcji 0-10 µm maksimum szybkości wydzielania ciepła uwidacznia się w 32-godzinie trwania procesu. W przypadku hydratacji cementów z narastającym

udziałem frakcji średniej (25%, 50% i 75%) piki przesuwają się odpowiednio do 40, 47 i 62. godziny. Przy braku frakcji drobnej efekt cieplny na krzywej całkowicie zanika.



Rys. 8. Szybkość wydzielania ciepła cementów hutniczych CEM III/B o zmiennym udziale frakcji drobnej 0–10 µm (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) granulowanego żużla wielkopiecowego

Niezależnie od wielkości frakcji ziarnowej żużla w hydratyzujących zaczynach tworzyły się fazy C-S-H o wyraźnie amorficznym charakterze. Występowały także portlandyt CH, ettringit Aft. Udział drobnej frakcji warunkował natomiast obecność hydrotalcytu HT. Różnice w składzie fazowym pomiędzy cementami zawierającymi różne frakcje ziarnowe żużla były dość subtelne, niemniej jednak były one zauważalne na dyfraktogramach (rys. 9).



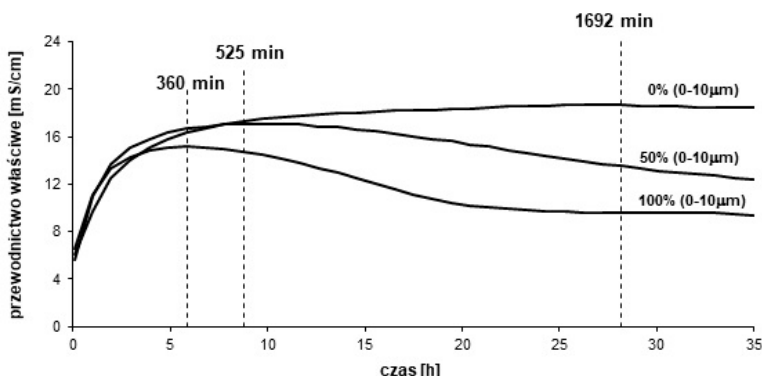
Rys. 9. Dyfraktogramy zaczynów cementów hutniczych CEM III/B ze zmienną zawartością żużla o frakcji drobnej 0–10 µm i średniej 10–40 µm po 28 dniach hydratacji (A – akermanit, Aft – ettringit, C – kalcyt, CH – portlandyt, HT – hydrotalcyt, T – C-S-H/tobermoryt)

Udział poszczególnych hydratów w zaczynach podano w tabeli 6. Widać wyraźny wzrost ich ilości, niezależnie od rodzaju, dla zaczynów zawierających drobną frakcję żużla.

Tabela 6. Zestawienie efektów cieplnych w zaczynach cementowych zawierających 80% żużla ze zmienną zawartością żużla o frakcji drobnej 0–10 µm dojrzewających w warunkach normalnych przez 28 dni.

| Oznaczenie cementu | Dehydratacja | Rozkład węglanoglinianów | Dehydroksylacja |                       | Dekarbonatyzacja |                    | Całkowity ubytek masy |
|--------------------|--------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
|                    | ubytek masy  | ubytek masy              | ubytek masy     | zawartość portlandytu | ubytek masy      | zawartość węglanów |                       |
| CS1                | 15,13%       | 2,23%                    | 1,42%           | 5,84%                 | 1,64%            | 3,73%              | 20,54%                |
| CS5                | 11,48%       | 1,27%                    | 0,94%           | 3,87%                 | 0,78%            | 1,77%              | 14,25%                |

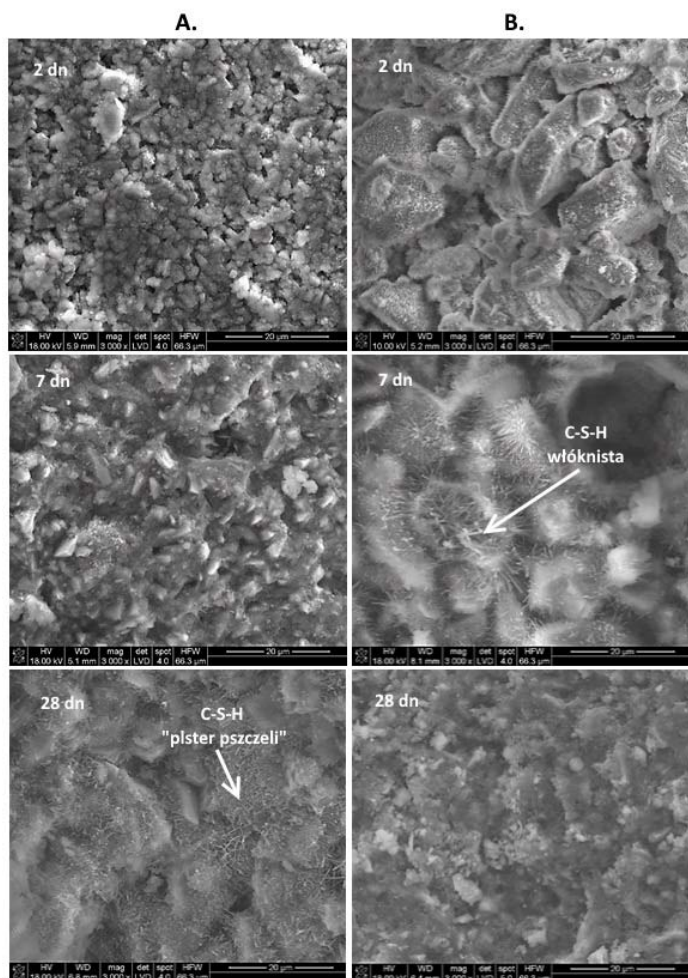
W trakcie hydratacji cementów zawartość jonów w fazie ciekłej ulegała ciągłym zmianom na skutek rozpuszczania się jego składników i wytrącania się hydratów. Badania konduktometryczne przeprowadzono w zawiesinach wybranych cementów hutniczych. Współczynnik wody do cementu wynosił 1:20. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 10. Przebieg przewodnictwa w etapie początkowym, trwającym do momentu osiągnięcia maksimum, był bardzo zbliżony dla wszystkich trzech próbek. W kolejnym etapie nastąpiło jednak wyraźne zróżnicowanie krzywych. Najmniejsze przewodnictwo odnotowano dla próbki zawierającej tylko drobną frakcję żużla. Wraz ze wzrostem udziału grubszej żużla (10–40 µm) przewodnictwo fazy ciekłej rosło. Wynikało to prawdopodobnie z intensyfikującego działania drobnoziarnistego żużla na proces hydratacji cementu, czego skutkiem było przyspieszenie przebiegu procesu hydratacji i wcześniejsza krystalizacja faz C-S-H i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Czas potrzebny do zajścia wszystkich procesów fizycznych i chemicznych związanych z działaniem wody tj. rozpuszczanie się składników cementu, dyfuzja jonów do roztworu i tworzenie się produktów hydratacji, dla większych ziaren żużla jest zdecydowanie dłuższy.



Rys. 10. Zmiany przewodnictwa właściwego zawiesin cementów hutniczych CEM III/B (80% żużla) o zmiennym udziale frakcji drobnej 0–10 µm (100%, 50%, 0%) granulowanego żużla wielkopiecowego

Obserwacje mikroskopowe hydratyzujących zaczynów przedstawiono na rysunku 11. Zaczyn zawierający drobną frakcję żużla po 2 dniach posiadał już dość zwartą mikro-

strukturę wynikającą z tworzenia się amorficznej fazy C-S-H, w postaci cienkiej warstwy na ziarnach. W miarę upływu czasu widoczna była stopniowa transformacja tej fazy. Po 7 dniach zacierały się granice międzyziarnowe, a produkty hydratacji tworzyły już nie tylko ciągłą, ale i szczelną mikrostrukturę. W kolejnych stadiach hydratacji następował dalszy wzrost ilości fazy C-S-H, która w dojrzałych zaczynach (po 28 dniach) charakteryzowała się budową zwaną „plastrem pszczelim” (typ II według klasyfikacji Diamonda) [21], z widocznymi cząstkami włóknistymi lub cienkimi płytkami. W zaczynach zawierających frakcję średnią żużla w początkowym stadium hydratacji występowały niewielkie formy włókniste, wyrastające z powierzchni ziaren cementu, rzadko stykające się z formami z sąsiadujących ziaren. W ciągu kolejnych dni nastąpił wzrost mikrostruktur włóknistych i ich wstępne przenikanie i przeplatanie. Dopiero po 28 dniach próbki wykazywały obecność ciągłych warstwowych struktur fazy C-A-S-H.



Rys. 11. Mikrostruktura zaczynów cementów zawierających a) 100% drobnej frakcji żużla b) 100% średniej frakcji żużla po 2, 7 i 28 dniach hydratacji

## 5. Podsumowanie i wnioski

Poszczególne frakcje ziarnowe zmielnego granulowanego żużla wielkopiecowego różnią się składem fazowym, stopniem usieciovania fazy szklistej oraz zawartością glinu. Frakcja drobna zawiera mikropyły będące produktami prehydratacji i prekarbonatyzacji żużla.

W oparciu o wyniki badań przeprowadzonych na zaczynach i zaprawach cementów hutniczych można stwierdzić, że obecność w cemencie drobnej frakcji żużla (0–10 µm) powoduje przyspieszenie jego hydratacji w początkowym stadium, proporcjonalne do jej udziału. W zaczynach cementowych, które zawierały frakcję drobną tworzy się ciągła mikrostruktura już w początkowym okresie hydratacji. W dojrzałych zaczynach C-S-H przyjmuje formy typu „plastra pszczelego” oraz typu włóknistego. W cementach zawierających żużel o uziarnieniu 10–40 µm zagęszczeniu mikrostruktury zaczynu pojawia się dopiero po 28 dniach dojrzewania.

Cementy z dodatkiem drobnej frakcji żużla (0–10 µm) wykazują krótszy czas wiązania oraz szybsze tempo narastania wytrzymałości w porównaniu do swoich odpowiedników z frakcją średnią (10–40 µm). Zmiany właściwości są proporcjonalne do ilości wprowadzonego żużla. Dodatek 80% żużla pozwala uzyskać cementy w klasie wytrzymałości 42,5 N (CEM III/B 42,5 N) pod warunkiem, że jego uziarnienie będzie wynosić 0–10 µm. Cementy z dodatkiem średniej frakcji żużla nie spełniają wymagań nawet klasy 32,5 L.

## Literatura

- [1] Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.
- [2] Smolczyk H.G. Proceedings of 7<sup>th</sup> ICCI Paris 1980, vol. I, III, s. 1/3-1/17.
- [3] Schröder F., Proceedings of 5<sup>th</sup> ICCI Tokyo 1968, vol. IV, s. 140-199.
- [4] Hawthorn F., Demoulian E., Gourdin P., Vernet C, Proceedings of 7<sup>th</sup> ICCI Paris 1980, vol. II, s. 3/89-3/94.
- [5] Budnikow P.P., Strojizdat, Moskwa 1957.
- [6] PN-EN 197-1:2012, Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [7] Hooton R.D., Supplementary cementing materials for concrete, Edited by Malhotra V.M., Chapter 4, Canadian Government Publishing Centre, Ottawa 1987.
- [8] The European Cement Association, dane statystyczne.
- [9] Raport Hutniczej Izby Przemysłowo-Handlowej Polish Steel Association, Polski Przemysł Stalowy, 2015.
- [10] Regourd M., Proceedings of 8<sup>th</sup> ICCI Rio de Janeiro 1986, vol. I, s. 199-229.
- [11] Regourd M., Proceedings of 7<sup>th</sup> ICCI Paris 1980, vol. I,III, s. 2/9.
- [12] Sulikowski J., Cement. Produkcja i zastosowanie, Arkady, Warszawa, 1981.
- [13] Beke B.: Aprításelmélet. Szilikátkémiai Monográfiák IV., Akadémiai Kiadó, Budapest (1963).
- [14] Blayer R., Chemie a technologie cementu, Barta R. Praha, 1961.
- [15] Handke M., Jurkiewicz M.E., Annales de Chimie Science des Materiaux, 4, 1979, s. 145-160.
- [16] Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Ceramika Vol. 83, Kraków 2004.
- [17] PN-EN 196-3:2016-12, Metody badania cementu, Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
- [18] PN-EN 196-1:2016-07, Metody badania cementu, Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [19] PN-EN 196-8:2010, Metody badania cementu, Część 8: Ciepło hydratacji –Metoda rozpuszczania.
- [20] Nocuń-Wczelik W., Przyczynek do badań kinetyki i mechanizmu oddziaływania domieszek do betonu, Konferencja Dni Betonu, Wisła 2004.
- [21] Diamond S., Cement Paste Microstructure – An Overview at Several Levels, Proceedings of Conference on Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties, Cement and Concrete Association, Sheffield 1976.