

Właściwości cementów żuźlowych z dodatkiem granulowanego żuźla wielkopiecowego o różnej zawartości szkła

Properties of cements with addition of granulated blastfurnace slag with different glass content

1. Wprowadzenie

Celem przeprowadzonych badań była ocena właściwości cementów uzyskanych z żużli wielkopiecowych o różnej zawartości szkła, w świetle wymagań norm: PN-EN 197-1 i PN-B-19707. Doświadczenia obejmowały znaną z chemii cementu zależność aktywności hydraulicznej żuźla od zawartości szkła oraz udziału podstawowych tlenków: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i MgO . Wymienione normy podają, że minimalna zawartość szkła w żuźlu powinna wynosić 2/3 masy, a suma tlenków: SiO_2 , CaO i MgO powinna stanowić co najmniej 2/3 masy. Pozostałym głównym składnikiem powinien być Al_2O_3 , a stosunek tlenków ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$), określane jako współczynnik aktywności, powinien wynosić nie mniej niż 1,0. (1). Takie same wymagania dla mielonego, granulowanego żuźla wielkopiecowego, jako dodatku aktywnego II do betonu, stawia norma PN-EN 15167-1. Norma ta uwzględnia również bezpośrednią metodę oceny właściwości hydraulicznych żuźla w oparciu o jego wskaźnik aktywności, wyrażony jako stosunek wytrzymałości na ścislenie zaprawy wykonanej z mieszaniny 50% masy mielonego żuźla i 50% masy cementu porównawczego, do wytrzymałości zaprawy porównawczej, wykonanej z cementu portlandzki CEM I 42,5 lub CEM I 52,5.

Przemysł cementowy w Polsce wykorzystuje tradycyjnie w produkcji cementów duże ilości granulowanego żuźla wielkopiecowego. Stosowane były żużle z krajowych hut Sendzimir, Katowice, Szczecin i Częstochowa. Z końcem lat siedemdziesiątych, gdy produkcja cementu przekraczała 20 mln ton, cementy żuźlowe stanowiły ponad 80% produkcji, a zużycie żuźla wynosiło blisko 4 mln ton rocznie. Z uwagi na jakość stosowanych rud żelaza, żużle z tego okresu miały mały współczynnik aktywności $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$, wynoszący około 1,0 oraz zróżnicowaną zawartość fazy szklistej od 75% w żuźlu z hut Szczecin i Częstochowa, 85-90% z huty Sendzimir do 98% z huty Katowice, wykorzystującej nowoczesną japońską metodę szybkiego chłodzenia stopu żuźlowego (2, 3). W Polsce są czynne jedynie dwie ostatnie z wymienionych hut. Zmiany jakości rudy spowodowały znaczny wzrost współczynnika aktywności, który wynosi nawet około 1,4, co

1. Introduction

The aim of the research presented in this paper was the examination of cements properties produced of blastfurnace slags with different glass content according to the standards PN-EN 197-1 and PN-EN 19707. The experiments included the well-known of cement chemistry relationship between hydraulic activity of blastfurnace slag and glass content as well as main oxides: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and MgO shares. Aforementioned standards are specifying that granulated blastfurnace slag should contain at least 2/3 mass of glass and the sum of oxides i.e. SiO_2 , CaO , MgO the same mass content of slag. The remaining main constituent should be Al_2O_3 and the ratio of oxides namely $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$, defined as activity index, should be at least equal 1.0 (1). The same requirements for ground granulated blastfurnace slag, as an active addition type II to concrete, are included in the standard PN-EN 15167-1. This standard is also defining direct method for evaluation of blastfurnace slag hydraulic properties on the basis of its hydraulic activity index, expressed as the ratio of compressive strength of mortar produced of the mixture containing 50% of ground slag and 50% of reference cement to the strength of reference mortar made of Portland cement CEM I 42.5 or CEM I 52.5.

Cement industry in Poland used traditionally high amounts of granulated blastfurnace slag in the production of cements. Slags from domestic metallurgical plants have been used; Sendzimir, Katowice, Szczecin and Częstochowa. In the end of 1970s, when the production of cement was higher than 20 million tons, slag cements reached almost 80% of production, and slag consumption was about 4 million tons annually. Due to the quality of iron ores used, slags from that period had a low oxides ratio ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$), of about 1.0, and diversified glass content, from 75% in Szczecin and Częstochowa slag, 85-90% in Sendzimir slag up to 98% in Katowice which was using modern Japanese method of rapid cooling of slag melt slag (2, 3). At present, in Poland only two last from mentioned metallurgical plants are in operation. Changes of the ore quality caused a significant amelioration of activation index which increased even to 1.4 that for comparable

w przypadku porównywalnej zawartości szkła powoduje znaczną poprawę właściwości hydraulicznych żużli. Granulowane żużle wielkopiecowe z hut Sendzimir i Katowice wykorzystywane są do produkcji cementów portlandzkich i specjalnych, w tym cementów o dużej wytrzymałości, nawet klasy 52,5 i to nie tylko cementów portlandzkich żuźlowych CEM II/A-S i CEM II/B-S lecz nawet CEM III/A. Do ich produkcji wykorzystuje się w ostatnich latach 1,5 – 1,7 mln ton żużla.

Wzrost produkcji cementów żuźlowych odgrywa ważną rolę w zmniejszeniu emisji CO₂ przez przemysł cementowy, poprzez zmniejszenie zawartości klinkieru w cemencie (4). Możliwości zwiększenia produkcji cementów żuźlowych są ograniczone z uwagi na brak dobrej jakości żużla. Baza żużli krajowych została drastycznie ograniczona z uwagi na wielkość produkcji surówki w hutach. Deficyt żużla w ofercie handlowej dla przemysłu cementowego pogłębiało w ostatnich latach wyłączenie w hucie Sendzimir linii granulowania żużla, jednak uruchomionej ponownie w 2013 roku. W coraz większym stopniu zakłady cementowe w Polsce wykorzystują żużle sprowadzane z zagranicy, z następujących krajów: Węgry, Rosja, Czechy, Słowacja, Ukraina, Finlandia. Do zakładów cementowych trafiają żużle o bardzo zróżnicowanym składzie chemicznym i zawartości szkła. Oferty dostaw dotyczą żużli o zróżnicowanej aktywności hydraulicznej. Należy zakładać więc zróżnicowanie możliwości ich efektywnego wykorzystania w procesie produkcji cementów. Zagadnienie to jest celem doświadczeń omówionych w artykule.

2. Zakres badań

Przedstawiony w artykule zakres badań uwzględnia dwa podstawowe zagadnienia:

- ocenę właściwości hydraulicznych żużli o różnej zawartości fazy szklistej. Przedmiotem badań były, jak podkreślono we wprowadzeniu, żużle z importu, o zróżnicowanej zawartości fazy szklistej oraz składzie chemicznym. Dla porównania zbadano także żużle krajowe z hut Katowice i Sendzimir. Doświadczenia obejmowały podstawowe właściwości żużli, jako składnika cementu i aktywnego dodatku II do betonu.
- badania właściwości normowych cementów żuźlowych, wykonach z wymienionych żużli. Badano podstawowe właściwości fizyczne cementów: czas wiązania, wodożądność, wytrzymałość na zginanie i ściskanie.

3. Materiały

3.1. Żużle

Badano 7 granulowanych żużli wielkopiecowych różniących się składem chemicznym oraz zawartością fazy szklistej. Żużle oznaczone od A do E pochodziły z importu. Żużle referencyjne stanowiły żużle z Huty Katowice i Huty Sendzimir. Skład chemiczny żużli oraz zawartość fazy szklistej zestawiono w tablicy 1. Zawartość

glass content causes significant improvement of slags hydraulic properties. Granulated blastfurnace slags from metallurgical plants Sendzimir and Katowice are used for production of common and special cements, including high strength cements, even of class 52.5 not only in the case of Portland slag cements CEM II/A-S and CEM II/B-S, but even of CEM III/A. For their production 1.5-1.7 million tons of slag have been used in the last years.

Development of slag cements production plays an important role in the reduction of CO₂ emission from cement industry by a decrease of clinker content in cement (4). Possibilities of increase of slag cements production are limited due to the lack of good quality slag. The base of domestic slags was drastically reduced because of the volume of pig iron production in metallurgical plants. Shutting down of the granulation line of slag in Sendzimir plant, however, restarted in 2013, has deepened the deficit of slag, during last years. Cement plants in Poland are using increasingly imported slags from the following countries: Hungary, Russia, Czech Republic, Slovakia, Ukraine, Finland. Slags of high diversity of chemical composition and glass content, thus of different hydraulic properties, are imported. Different possibilities of their effective use in production of cements should be assumed. That is a main goal of experiments presented in this paper.

2. Program of research

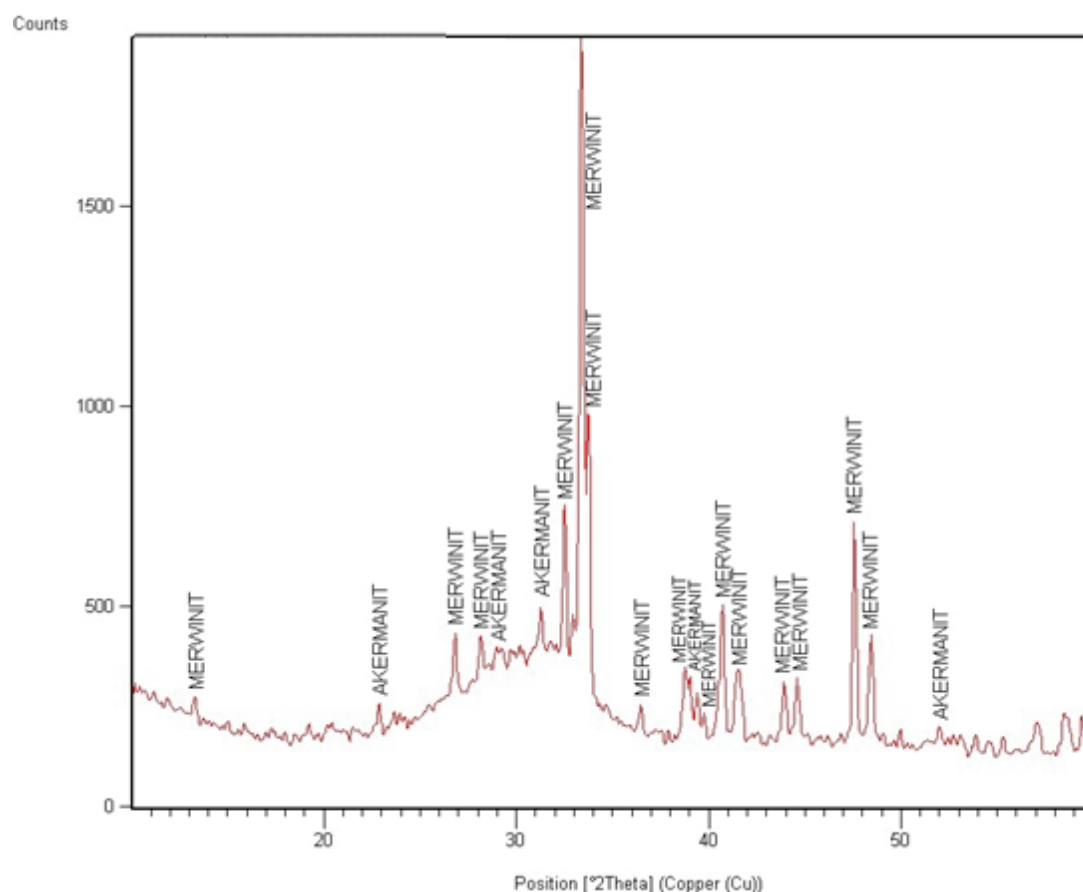
Experiments presented in this paper are including two principal problems:

- Assessment of hydraulic properties of slag with different glass content. Slags with different glass content and chemical composition from several countries were examined. Slags from metallurgical plant Katowice and Sendzimir for comparison were also tested. Tests covered main slags properties as mineral addition to cement and as type II active additive for concrete.
- Tests of standard properties of Portland slag cements and blastfurnace cement produced of aforementioned slags. The principal physical properties of cement, namely setting time, water demand, compressive and tensile strength were tested.

3. Materials

3.1. Blastfurnace slags

Seven granulated blastfurnace slags of different chemical composition and glass content were tested. Slags designated from A to E were imported. Slags from metallurgical plants Katowice and Sendzimir were reference samples. Chemical composition and glass content are given in Table 1. Optical microscopy, according with Annex C to the standard PN-B-19707, for glass content determination was used.



Rys. 1. Dyfraktogram żużla A, zawierającego 58% fazy szklistej

Fig. 1. XRD pattern of blast furnace slag A containing 58% of glass

Tablica 1 / Table 1

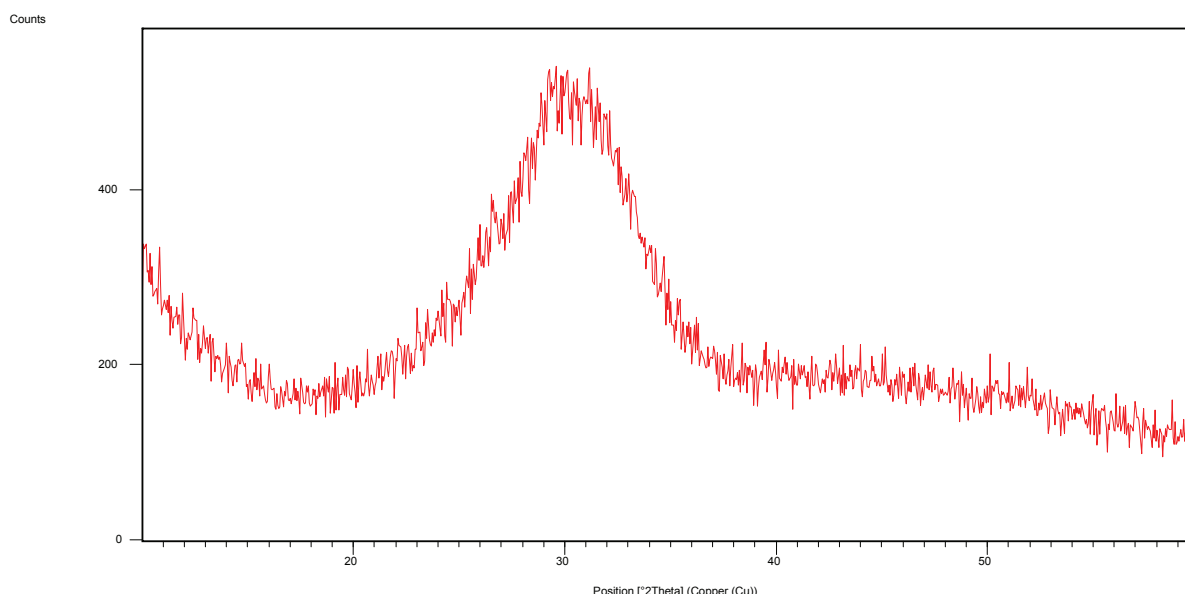
SKŁADY CHEMICZNE I ZAWARTOŚĆ FAZY SZKLISTEJ W ŻUŻLACH

CHEMICAL COMPOSITIONS AND GLASS CONTENT OF BLASTFURNACE SLAGS

Składnik / Component	A	B	C	D	E	Katowice	Sendzimir
	Udział składnika/Component content, % masy/by mass						
LOI	+1,45	+0,84	+0,77	+0,78	+0,29	+0,81	+1,53
SiO ₂	34,65	38,37	39,84	40,82	40,91	39,66	38,72
Al ₂ O ₃	10,15	7,44	6,95	6,64	7,64	6,47	7,06
Fe ₂ O ₃	0,22	0,32	0,29	0,37	0,35	0,49	0,70
CaO	38,86	36,32	37,46	41,38	37,40	42,27	43,59
MgO	10,63	14,34	12,80	7,53	10,08	8,03	5,69
SO ₃	0,12	0,12	0,09	0,10	0,10	0,08	0,09
S ²⁻	0,99	0,54	0,48	0,72	0,60	0,59	0,45
K ₂ O	0,85	0,44	0,48	0,79	0,99	0,84	0,35
Na ₂ O	0,39	0,41	0,46	0,48	0,56	0,42	0,44
Zawartość szkła / Glass content, % masy % by mass	58*	71	83	90	95	99	88
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,43	1,32	1,26	1,20	1,16	1,27	1,27
Suma tlenków Sum of oxides: CaO+MgO+SiO ₂	84,1	89,0	90,1	89,7	88,4	90,0	88,0

Uwaga: *żużel nie spełnia wymagań minimalnej zawartości fazy szklistej, która powinna przekraczać 66,7%

Note: *slag does not fulfils the requirement concerning minimal glass content which should exceed 66.7%



Rys. 2. Dyfraktogram żużła Katowice, zawierającego 99% fazy szklistej

Fig. 2. XRD pattern of blastfurnace slag Katowice containing 99% of glass

szkła oznaczono metodą mikroskopii optycznej według załącznika C do normy PN-B-19707.

3.2. Cementy

W celu określenia aktywności hydraulicznej żużli oznaczono, zgodnie z normą PN-EN 15167, wytrzymałość zapraw z cementów stanowiących mieszaninę 50% żużla i 50% cementu referencyjnego CEM I. Do przygotowania cementów zastosowano żużle zmielone do powierzchni około 4500 cm²/g. Jako cement referencyjny zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5R, o wytrzymałości na ściskanie po upływie 2, 7, 28 i 90 dni wynoszącej odpowiednio: 27,4 MPa, 45,2 MPa, 55,4 MPa i 59,6 MPa. Cementy do badań właściwości hydraulicznych żużli uzyskano przez uśrednienie przez 30 minut składników 50/50, w mieszadzie rolkowym, w pojemnikach plastikowych wypełnionych korkami gumowymi.

Do badań podstawowych właściwości normowych cementów żużlowych przygotowano z badanych żużli cementy portlandzkie żużlowe CEM II/A-S i CEM II/B-S oraz cement hutniczy CEM III/A, zawierające odpowiednio 15, 30 i 60 % masy żużla. Do produkcji cementów żużlowych zastosowano przemysłowy klinkier portlandzki o składzie chemicznym zamieszczonym w tablicy 2.

3.2. Cements

In order to determine the hydraulic activity of cements the strength of cement mortars from the mix of 50% of slag and reference cement CEM I was tested according to PN-EN 15167. For cements production slags ground to specific surface area of about 450 m²/kg were used. Portland cement CEM I 42.5R of compressive strength after 2, 7, 28 and 90 days equal to 27.4 MPa, 45.2 MPa, 55.4 MPa and 59.6 MPa respectively was reference cement and the component of Portland slag cements as well. Cements for slags hydraulic properties tests were obtained by mixing the constituents in proportion 50/50, in plastic containers with rubber plugs for 30 minutes, using roller mixer.

Portland slag cements CEM II/A-S, CEM II/B-S and blastfurnace cement CEM III/A containing 15%, 30% and 60% of slag by mass respectively were prepared for basic standard properties of these cements examination. Industrial Portland clinker of chemical composition presented in Table 2 was used for production of these cements with slag addition.

All cements were prepared by blending three constituents, i.e. slag, clinker and gypsum. Before blending cement constituents were initially ground to specific surface area: clinker 360 m²/kg,

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY [BOGUE] KLINKIERU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL AND PHASE [BOGUE] COMPOSITION OF PORTLAND CLINKER

strata prażenia loss on ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CaOf
Udział składnika/Component content, % masy/by mass											
0,23	21,70	5,13	3,22	66,20	0,91	0,84	0,86	0,20	0,15	0,27	1,52
C ₃ S - 59%; C ₂ S - 17%; C ₃ A - 8%; C ₄ AF - 10%; Na ₂ O _e - 0,79%											

Tablica 3 / Table 3

WSKAŹNIKI AKTYWNOŚCI HYDRAULICZNEJ ŻUŻLI

HYDRAULIC ACTIVITY INDEXES OF BLASTFURNACE SLAGS

Żużel według tablicy 3 Slag according to Table 3	Zawartość szkła Glass content, %	Stosunek tlenków Oxides ratio (CaO+MgO) SiO ₂	Wskaźnik aktywności hydraulicznej Hydraulic activity index, %			
			po 7 dniach after 7 days		po 28 dniach after 28 days	
			Wynik Result	Wymaganie Requirement PN-EN 15167-1:2007	Wynik Result	Wymaganie Requirement PN-EN 15167-1:2007
A	58	1,43	58,9	≥ 45%	84,2	≥ 70%
B	71	1,32	62,2		92,1	
C	83	1,26	65,5		95,3	
D	90	1,20	61,9		88,8	
E	95	1,16	68,4		97,2	
Katowice	99	1,27	73,5		108,4	
Sendzimir	88	1,27	66,1		98,2	

Wszystkie cementy wykonano przez mieszanie trzech składników żużla, klinkieru i gipsu. Składniki te zmielono przed mieszaniem do następujących powierzchni: klinkier 360 m²/kg, żużle 450 m²/kg i gips 400 m²/kg. Dodatek gipsu wynosił 5% masy wszystkich cementów. Składniki cementów mieszano przez 30 minut w mieszadle rolkowym w pojemnikach plastikowych, wypełnionych korkami gumowymi.

4. Wyniki badań

4.1. Ocena aktywności hydraulicznej żużli

Badania aktywności hydraulicznej żużli wykonano zgodnie normą PN-EN 15167, oznaczając wytrzymałość zapraw z cementów stanowiących mieszaninę 50% żużla i 50% cementu referencyjnego CEM I 42,5R. Oznaczone wskaźniki aktywności hydraulicznej żużli zamieszczono w tablicy 3.

Przy ocenie wyników podanych w tablicy 3 należy uwzględnić duży stopień rozdrobnienia żużli zastosowanych do badań, a więc ich znaczną aktywację mechaniczną; metoda ta jest stosowana w produkcji spoiw żużlowych i cementów żużlowych. Z danych zamieszczonych w tablicy 3 wynika, że wszystkie badane żużle spełniały wymagania wskaźników aktywności hydraulicznych, także żużel A, zawierający tylko 58% fazy szklistej, tj. mniej niż wymagane 2/3 masy. Warto podkreślić korzystne wartości wskaźników aktywności hydraulicznych żużli krajowych. Wskaźnik aktywności hydraulicznej żużla z Huty Katowice przekracza 100% po 28 dniach. Taką aktywność tego żużla należy łączyć z sięgającą 100% zawartością fazy szklistej i korzystnym współczynnikiem aktywności równym 1,27. Żużel z Huty Sendzimir o współczynniku aktywności wynoszącym również 1,27, przy zawartości fazy szklistej 88% wykazuje niższe wskaźniki aktywności niż żużel Katowice. Taka zależność potwierdza decydujący wpływ fazy szklistej na aktywność hydrauliczną żużla. Żużle z importu ozna-

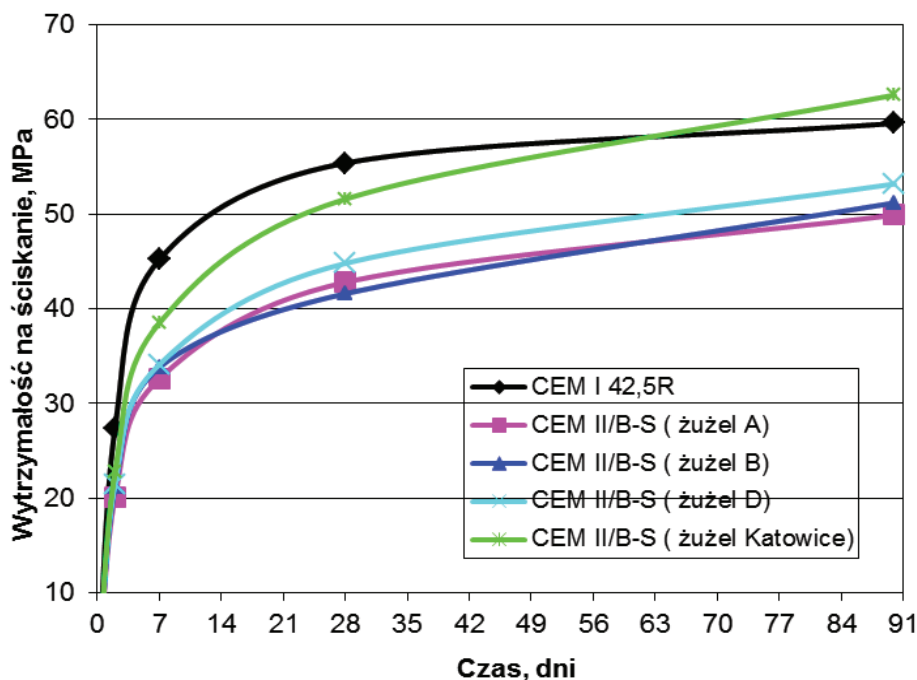
ślą 450 m²/kg and gypsum 400 m²/kg respectively. Gypsum addition was equal to 5% by mass of produced cements. Cement constituents were homogenized in plastic containers with rubber plugs for 30 minutes, using roller mixer.

4. Results of tests

4.1. Assessment of blastfurnace slags hydraulic activity

Hydraulic activity tests of slags were performed according to the standard PN-EN 15167-1, by determination of cement mortars strength made of 50% slag and 50% of reference cement CEM I 42.5R. Test results of hydraulic activity indexes of slags are presented in Table 3.

Results presented in Table 3 should take into account the high fineness of slags used in these tests, it means their high mechanical activation; this method is used in the production of slag binders and slag cements. From data given in Table 3 can be concluded that all tested slags met the requirements of hydraulic activity indexes, also slag A containing only 58% of glass, thus less than required 2/3 by mass. High hydraulic activity indexes of domestic slags should be underlined. Hydraulic activity index of slag from metallurgical plant Katowice exceeds 100% after 28 days. Such activity of this slag should be related to glass content reaching almost 100% and advantageous oxides ratio equal to 1.27. Slag from Sendzimir plant contains also oxides ratio equal to 1.27, but with glass content 88% has lower activity indexes than slag Katowice. Such relationships confirm a major influence of glass content on the hydraulic activity of slag, under equal chemical composition. Imported slags designated A and B with very high oxides ratio, coming from high MgO content, 1.43 and 1.32 respectively, have much lower hydraulic activity comparing to domestic slags, what should be correlated with low glass content. XRD pattern of slag A [Fig. 1] confirm that MgO, increasing ratio (CaO+MgO)/SiO₂,



Rys. 3. Wytrzymałość cementów CEM II/B-S

Fig. 3. Strength of cements CEM II/B-S

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTÓW CEM III/A - S

STRENGTH OF CEMENTS CEM III/A - S

Rodzaj żużla w cemencie Slag type in cement	Powierzchnia właściwa cementu Specific surface area of cement m ² /kg	Wytrzymałość/Strength, MPa							
		na ściskanie/compressive				na zginanie/flexural			
		po dniach/after days							
		2	7	28	90	2	7	28	90
A	370	23,9	39,9	46,2	55,2	4,9	6,8	7,1	7,9
B	370	24,1	40,1	51,3	58,3	4,8	7,0	7,3	8,1
C	370	24,4	40,2	50,9	59,2	4,8	6,9	7,2	8,2
D	370	24,1	38,6	48,3	56,3	4,6	6,9	7,2	8,2
E	370	24,8	42,3	53,4	61,2	4,9	7,0	7,3	8,3
Katowice	370	25,2	43,1	55,6	66,4	5,1	7,2	7,6	8,5
Sendzimir	370	24,6	42,1	53,6	61,8	4,8	7,0	7,2	8,3

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTÓW CEM II/B - S

STRENGTH OF CEMENTS CEM II/B - S

Rodzaj żużla w cemencie Slag type in cement	Powierzchnia właściwa cementu Specific surface area of cement m ² /kg	Wytrzymałość/Strength, MPa							
		na ściskanie/compressive				na zginanie/flexural			
		po dniach/after days							
		2	7	28	90	2	7	28	90
A	390	20,1	32,6	42,8	49,9	4,4	6,0	6,8	7,4
B	390	21,2	33,8	41,6	51,2	4,3	6,0	6,8	7,5
C	380	20,8	34,0	45,0	54,8	4,2	5,9	7,1	7,7
D	380	21,4	34,1	44,8	53,2	4,4	6,1	7,0	7,9
E	380	22,3	36,7	48,5	60,1	4,5	6,2	7,2	8,1
Katowice	390	22,8	38,5	51,6	62,2	4,4	6,3	7,4	8,3
Sendzimir	390	22,2	36,8	48,1	60,3	4,3	6,2	7,3	8,2

is bound in crystalline phases: merwinite and akermanite which do not have binding properties. Presented relationships can be also applied to the remaining imported slags designated C, D, E.

4.2. Strength of cements with slag addition

Test results of strength of Portland slag cements CEM II/A-S, CEM II/B-S and blast-furnace CEM III/A with addition of 15%, 30% and 60% of slag respectively, are presented in Tables 4-6. Development of the strength is represented also in Figs 3 and 4.

Strength of cements given in Tables 4-6 as well as presented in Figs. 3 and 4 confirm on one hand the typical hardening processes of cements with slag addition i.e. high strength gains after longer period of hardening. On the other hand test results confirm the properties of blastfurnace slags on cements strength

czony A i B, przy bardzo dużych współczynnikach aktywności odpowiednio 1,43 i 1,32, wynikających z dużej zawartości MgO, wykazują, w porównaniu do żużli krajowych, znacznie mniejszą aktywność hydrauliczną, co należy wiązać z małą zawartością szkła. Dyfraktogram żużla A [rysunek 1] pokazuje, że MgO, zwiększający współczynnik aktywności $(CaO + MgO)/SiO_2$, występuje w krystalicznych krzemianach wapniowo-magnezowych merwinicie i akermanicie, które nie mają właściwości wiążących. Magnez występuje również w tych samych fazach w żużlach C,D,E.

4.2. Wytrzymałość cementów z dodatkiem żużli

Wyniki badań wytrzymałości portlandzkich cementów żużlowych CEM II/A-S, CEM II/B-S oraz hutniczym CEM III/A, z dodatkiem odpowiednio 15, 30 i 60% żużla, zamieszczono w tablicach 4-6.

Tablica 6 / Table 6

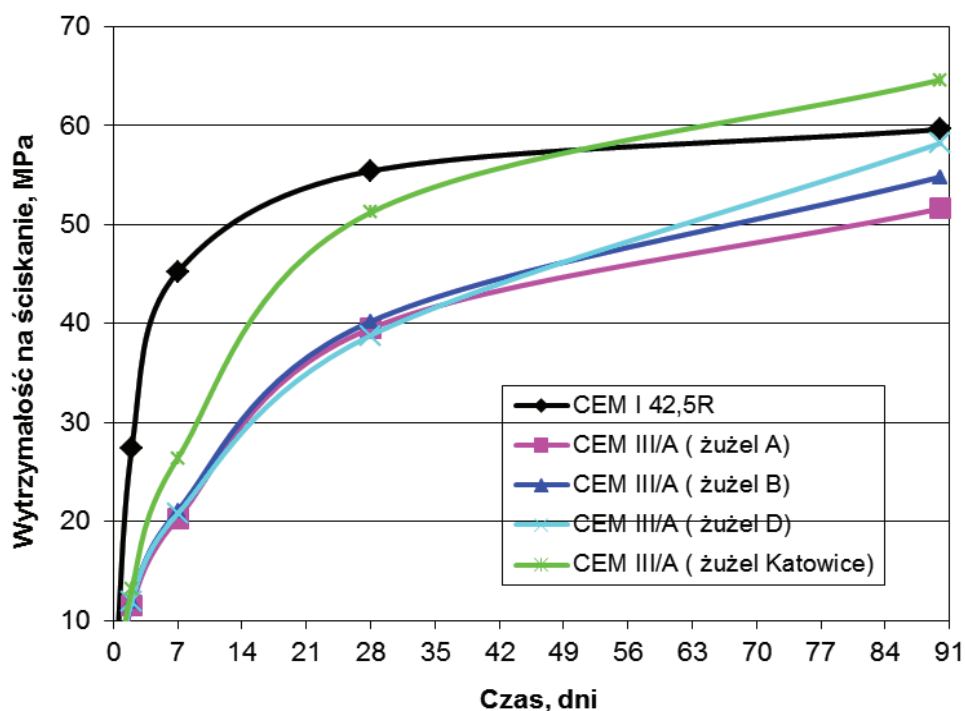
WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTÓW CEM III/A

STRENGTH OF CEMENTS CEM III/A

Rodzaj żużla w cemencie Slag type in cement	Powierzchnia właściwa cementu Specific surface area of cement m ² /kg	Wytrzymałość/Strength, MPa							
		na ściskanie/compressive				na zginanie/flexural			
		po dniach/after days							
		2	7	28	90	2	7	28	90
A	420	11,5	20,3	39,5	51,6	2,9	4,5	7,6	8,2
B	420	11,9	21,1	40,2	54,8	3,1	4,4	7,7	8,3
C	410	12,1	21,4	40,2	58,9	3,0	4,5	7,7	8,9
D	410	11,9	20,8	38,8	58,2	3,0	4,4	7,5	8,8
E	410	12,4	22,1	46,6	62,3	3,1	4,6	8,2	9,1
Katowice	420	13,2	24,4	51,2	64,6	3,3	4,9	8,5	9,2
Sendzimir	420	12,5	22,4	47,5	63,1	3,2	4,8	8,3	9,2

Wzrost wytrzymałości pokazano również na rysunkach 3 i 4.

Uzyskane wyniki wytrzymałości portlandzkich cementów żużlowych i CEM III/A potwierdzają typowy dla cementów z dodatkiem żużla przebieg wytrzymałości i duży ich wzrost po dłuższym okresie twardnienia. Krzywe wzrostu wytrzymałości cementów CEM II/B-S i CEM III/A dobrze zgadzają się z wynikami aktywności hydraulicznej żużli oznaczone według normy PN-EN 15167-1. Zwiększenie wytrzymałości cementów zawierających żużel z dużą zawartością fazy szklistej jest bardzo duże po 90 dniach twardnienia. Wytrzymałość cementów CEM II/B-S i CEM III/A, zawierających odpowiednio 30 i 60% żużla, przekracza po 90 dniach twardnienia wytrzymałość cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Dotyczy to żużli krajowych



Rys. 4. Wytrzymałość cementów CEM III/A

Fig. 4. Strength of cements CEM III/A

development namely their hydraulic activity and glass content. Strength of cements CEM II/B-S and CEM III/A, containing 30% and 60% of slag respectively, after 90 days of hardening are higher than that of Portland cement CEM I 42,5R. It concerns domestic slags and imported slag E, containing 95% of glass. Imported slags A and B, of especially low glass content, have drastically lower rate of hardening.

5. Conclusions

The test results presented in the paper allow to draw the following conclusions:

oraz żużla E z importu, zawierającego 95% fazy szklistej. Żużle z importu oznaczone A i B, o szczególnie małej zawartości szkła wykazują znacznie mniejsze zwiększenie wytrzymałości.

5. Wnioski

Wyniki badań żużli przedstawione w artykule pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Badania granulowanych żużli wielkopieczowych potwierdziły znane zależności wpływu zawartości fazy szklistej oraz składu chemicznego na ich aktywność hydrauliczną.
- Należy podkreślić bardzo dobre właściwości żużli z hut Sendzimir i Katowice, szczególnie z tej ostatniej.
- Bardzo dobre właściwości żużli z tych hut wynikają w pierwszym rzędzie z dużej zawartości szkła, w wielu próbkach utrzymującej się na poziomie 97-99%, przy bardzo korzystnym współczynniku aktywności $(CaO+MgO)/SiO_2$ wynoszącym około 1,3.
- W próbkach żużli z importu stwierdzano wielokrotnie bardzo małą zawartość fazy szklistej, na granicy wymagań normy. Żużle te pomimo dużych współczynników aktywności wykazywały małe wskaźniki aktywności hydraulicznej, co wiąże się z występowaniem wapnia i magnezu [w liczniku we współczynniku aktywności] w niereaktywnych fazach krystalicznych.
- Wykorzystując do produkcji cementów żużlowych, żużle z importu, o małej zawartości fazy szklistej, należy stosować ich aktywację mechaniczną, [wzrost stopnia rozdrobnienia], co wymaga jednak osobnego przemiału żużla.
- Examinations of granulated blastfurnace slags have confirmed well-known influence of glass content and chemical composition on their hydraulic activity.
- Very good hydraulic activity index of slags from metallurgical plants Sendzimir and Katowice, should be underlined, especially from the last one.
- Very high quality of slags from these metallurgical plants are firstly the result of the very high glass content, in numerous samples determined at the level of 97-99%, as well as of an advantageous oxides ratio $(CaO+MgO)/SiO_2$ equal to about 1.3.
- In the imported slag samples very low glass content, at the threshold level of the standard requirement, was found. These slags, despite high oxides ratios, had lower hydraulic activity indexes which was linked to calcium and magnesium [in activity index in numerator] in nonreactive crystalline phases.
- Using imported slags with low glass content in cements production the mechanical activation must be applied, which, however, means the separate slag grinding.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
2. W. Sabela, Sposoby spieniania żużla wielkopieczowego granulowanego. Prace Komisji Żużlowej Nr 10.
3. A. Fiok, Sposoby produkcji wielkopieczowego żużla krystalicznego ze szczególnym uwzględnieniem warunków krajowych. Prace Komisji Żużlowej Nr 15.
4. J. Małolepszy, Z. Giergiczny, J. Szwabowski, J. Śliwiński, Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji, Górażdże Cement HeidelbergCementGrup, Opole 2002.

Normy

PN-EN 197-1:2012, Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

PN-B-19707:2013, Cement, cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności.

PN-EN 15167-1:2007, Mielony granulowany żużel wielkopieczowy stosowany do betonu, zapraw i zaczynu – Część 1: Definicje, wymagania i kryteria zgodności.