

Właściwości cementu o małej zawartości klinkieru portlandzkiego, o różnej zawartości popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego

Properties of cement with the low Portland clinker and the different content of silica fly ash as well as granulated blast furnace slag

Michał Wieczorek^{1,*}, Paweł Pichniarczyk²

¹Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials

²AGH University of Science and Technology, Faculty of Civil Engineering and Resource Management

*Corresponding author: M. Wieczorek, michal.wieczorek@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania określające możliwości zastosowania cementów wieloskładnikowych o małej zawartości klinkieru portlandzkiego w zaprawach budowlanych, w tym zaprawach specjalnych. Zastosowane w badaniach dodatki główne w postaci mielonego, granulowanego żużla wielkopiecowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego posiadały zbliżony skład ziarnowy, nieprzekraczający 40 µm. Dodano je do zapraw jako zamienniki cementu portlandzkiego w ilości 50 oraz 70%, a także jako ich mieszaniny, w ilościach nie przekraczających 70%. Wykonano badania określające wpływ udziału jak i zawartości SiO₂ oraz CaO w poszczególnych składnikach głównych, na wytrzymałość zaprojektowanych cementów. Wyniki badań wykazują, iż cementy te można stosować w technologii betonów samozagęszczalnych oraz w mieszaninach uszczelniających, do zastosowań w pracach geoinżynierskich, które przeznaczone są do wykonywania wzmocnienia i uszczelniania podłoża gruntowego. Proponowana technologia produkcji cementów CEM V oraz CEM VI oprócz korzystnych zmian ich właściwości, powoduje znaczne zmniejszenie zużycia energii, potrzebnej do wytwarzania tych cementów.

Słowa kluczowe: cement, granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy

Summary

The paper presents a study to determine the applicability of blended cements with low Portland clinker content in construction mortars, including special mortars. The main additives used in the study, in the form of ground granulated blast furnace slag and silica fly ash, were characterised by a similar grain composition of less than 40 µm. They were introduced into mortars as a replacement for Portland cement in amounts of 50 and 70 % and their mixtures in amounts not exceeding 70 %. Tests were carried out to determine the influence of the proportion, as well as the SiO₂ and CaO content of the individual main components, on the strength parameters of the designed cements. The results show that these cements can be used in self-compacting concrete technology and in sealing mixtures for geoenvironmental applications, which are designed to perform soil reinforcement and sealing. The proposed technology for the production of CEM V and CEM VI cements, in addition to the favourable changes in their properties, results in a significant reduction in the energy required to produce these cements.

Keywords: cement, granulated blast furnace slag, silica fly ash

1. Wprowadzenie

Rosnące wymagania środowiskowe, które dotyczą przede wszystkim ograniczenia emisji pyłów i gazów cieplarnianych, dotyczą szczególnie przemysłu cementowego. Produkcja klinkieru portlandzkiego wiąże się z emisją do atmosfery dużych ilości CO₂,

1. Introduction

Gradually increasing environmental protection requirements, primarily in terms of the reduction of dust and greenhouse gas emissions, particularly affect the cement industry. The production of Portland clinker involves the emission of the high quantities

owstającego podczas spalania paliw i rozkładu węglanu wapnia (1,2). Wyprodukowanie 1 tony klinkieru portlandzkiego, który może stanowić nawet do 95% masy cementu portlandzkiego CEM I, wymaga zużycia około 1,7 tony surowców naturalnych i powoduje emisję około 800÷900 kg CO₂ (3, 4). Ograniczenia tej emisji są możliwe przez zmiany, w procesie wytwarzania cementu (5). Należy do nich między innymi produkcja cementów wieloskładnikowych, z dużą ilością nieklinkierowych składników głównych. Na liście celów znajdujących się w Mapie Drogowej 2050 CEMBUREAU jest między innymi zmniejszenie zawartości klinkieru w cemencie ze średniej 77% – w Polsce ilość ta wynosi obecnie średnio 70% (6), do 74% do roku 2030 i dalej do 65% do roku 2050, co jest zgodne z założeniami Europejskiego Zielonego Ładu (7). Dzięki podjętym działaniom obejmującym m.in. modernizację procesu wypału oraz wprowadzeniu do stosowania paliw alternatywnych, polski przemysł cementowy ograniczył emisję CO₂ na tonę cementu już o ponad 40%, od roku 1990 (8).

Możliwości znacznego zmniejszenia emisji CO₂ na jednostkę produktu finalnego – cementu, realizowane są również przez wzrastającą w ostatnich latach skalę produkcji cementów z grup CEM II ÷ CEM V, z dużym udziałem składników głównych, innych niż klinkier portlandzki. Stosowanie cementów o małej zawartości klinkieru portlandzkiego uwzględnia przesłanki ekologiczne, jak również względy technologiczne i ekonomiczne. Stosowanie dodatków mineralnych o potwierdzonych utajonych właściwościach hydraulicznych w przypadku żużli wielkopieczowych oraz właściwościach pucolanowych w zakresie popiołów lotnych krzemionkowych, umożliwia uzyskanie znacznie lepszych właściwości wytrzymałościowych, zwłaszcza po dłuższych okresach dojrzewania. Stosowanie więcej niż jednego dodatku mineralnego, pozwala na połączenie właściwości poszczególnych składników głównych cementu, efektywne kształtowanie procesu twardnienia i otrzymanie cementów o interesujących właściwościach użytkowych, co pozwala na kształtowanie właściwości cementu, jak również betonu (9-15).

W przypadku produkcji cementów wieloskładnikowych CEM II÷CEM V, stosowane są dodatki takie jak: żużel wielkopieczowy, popiół lotny krzemionkowy (lub wapienny), wapień oraz pył krzemionkowy. Norma PN-EN 197-1:2012 (16) uwzględnia bardzo szeroką grupę cementów zawierających w swoim składzie granulowane żużel wielkopieczowy, popiół lotny krzemionkowy lub ich mieszaninę. Są to cementy hutnicze, pucolanowe lub portlandzkie wieloskładnikowe CEM II, zawierające do 35% składników nieklinkierowych oraz cementy wieloskładnikowe CEM V, z zawartością składników nieklinkierowych, sięgającą do 80%. Działania na rzecz zrównoważonego rozwoju, a także dążenie do udoskonalania cementów o bardziej użytecznych właściwościach, powodują powstawanie nowych regulacji, dotyczących cementów. Wynikiem jest dalsze rozwijanie asortymentów w zakresie cementów wieloskładnikowych czego efektem jest norma EN 197-5:2021 (17). Dokument ten wprowadza grupę CEM VI, obejmująca cztery rodzaje cementu – CEM VI (S-P), CEM VI (S-V), CEM VI (S-L) i CEM VI (S-LL), o zawartości klinkieru wynoszącym 35-49% (18-20).

of CO₂, from the combustion of fuels and the decomposition of calcium carbonate (1, 2). Producing of 1 tonne of Portland clinker, which forms up to 95% of the mass of Portland cement CEM I, requires the consumption of approximately 1,7 tonnes of natural resources and results in the emission of approximately 800÷900 kg of CO₂ (3, 4). Reducing of this emission is possible, through changes in the cement manufacturing process (5). This would cover the production of blended cements, with a substantial addition of mineral additives. The list of targets in the CEMBUREAU Roadmap 2050 includes a reduction in the clinker content in cement, from an average content of 77% – in Poland, this value currently averages 70% (6) to 74% by 2030 and further to 65% by 2050 (5), which is in line with the European Green Deal (7). Thanks to implemented actions, that include retrofitting the calcination process and the introduction of alternative fuels, the Polish cement industry has already reduced CO₂ emissions per tonne of cement by more than 40% since 1990 (8).

The potential in a significant reduction of CO₂ emission per unit of the final product, cement, has also been implemented in recent years. The process has been carried out by increasing the scale of production of CEM II - CEM V cements, that consist large content of main components, other than Portland clinker. The use of cements with a low Portland clinker content is in accordance with environmental protection requirements, as well as with technological and economic demands. The use of supplementary cementitious materials [SCM] with proven latent hydraulic properties for blast furnace slags and pozzolanic properties for siliceous fly ash, allows the achievement of significantly higher strength, especially after longer hardening periods. The use of more than one mineral additive, allows to combine the main cement properties of the individual components of the hardening process. Ultimately, this allows one to obtain cements with the interesting functional properties and make it possible to develop the properties of the cement itself ,as well as of the concrete (9-15).

In the production of CEM II÷CEM V blended cements, additives such as blast furnace slag, siliceous or calcareous fly ash, limestone and silica dust, are used. EN 197-1:2012 (16) includes a very wide group of cements containing granulated blast furnace slag, silica fly ash, or a mixture of them. These products are blastfurnace, pozzolanic or composite Portland CEM II cements containing up to 35% of SCMs, and CEM V multicomponent cements with up to 80% content of nonclinker. Sustainable development actions, as well as the aspiration to improve cements with more useful properties, create new regulations on cements. This has resulted in the further expansion in blended cements field and establishing the EN 197-5:2021 standard (17). This document introduces the CEM VI group, which comprises four types of cement - CEM VI (S-P), CEM VI (S-V), CEM VI (S-L) and CEM VI (S-LL), with a clinker content of 35-49% (18-20).

Object of the interest for cement manufacturers is the possibility of using lime fly ash, produced during the combustion of lignite coal, for cement production. This ash has been used so far, in the cement industry in Poland in relatively small amounts. Research

Przedmiotem zainteresowania producentów cementu jest możliwość wykorzystania popiołów lotnych wapiennych, powstających w procesie spalania węgla brunatnego. Popiół ten, jest dotychczas stosowany w przemyśle cementowym w Polsce w stosowano małych ilościach. Przeprowadzone badania wieloskładnikowych cementów powszechnego użytku z popiołami lotnymi wapiennymi z Elektrowni Bełchatów, pozwoliły wykazać przydatność takich cementów w technologii betonu (21-23). Ponadto, w ostatnim czasie ponowiono badania wykorzystania gezy (24), a także metakaolinitu (25) do produkcji cementu.

Omawiane w niniejszej pracy rodzaje cementów były przedmiotem badań, które wykazały wpływ wielkości frakcji ziarnowych popiołów lotnych krzemionkowych oraz granulowanego żużla wielkopiecowego, na reaktywność i wzrost wytrzymałości zapraw i betonów (26-31). Wykazano, iż ziarna popiołu o wymiarach mniejszych od 45 μm mają duży wpływ na wzrost wytrzymałości, zatem w miarę zwiększania miąższości popiołów lotnych krzemionkowych wzrasta, ich pucolanowość (27). Badania Tkaczewskiej i Małolepszego (26) wykazały dodatkowo, że popioły z trzeciej, najbardziej oddalonej od paleniska strefy odpylania w elektrowniach i elektrociepłowniach, mają największą aktywność pucolanową. Jest to uwarunkowane nie tylko rozdrobnieniem popiołów i wzajemnym stosunkiem fazy krystalicznej do zawartości aktywnych składników chemicznych $\text{SiO}_{2\text{akt}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$ wynosi ona ponad 30 % w stosunku do ok. 15%, w przypadku normowo stosowanych popiołów. W przypadku popiołów lotnych krzemionkowych tej samej frakcji ziarnowej, o ich aktywności pucolanowej decyduje budowa fazy szklistej (26).

Dotychczasowe wyniki badań granulowanego żużla wielkopiecowego w młynach kulowych wskazują, że zwiększenie rozdrobnienia, szczególnie frakcji poniżej 30 μm , wpływa na zwiększenie stopnia jego hydratacji (1). W ostatnim czasie podjęto się badań dotyczących mielenia w młynach pionowych, ze względu na zmniejszenie zużycia energii (32). W Cementowni Odra zainstalowano młyn pionowy do mielenia granulowanego żużla z możliwością regulacji wielkości frakcji. Oleśkow wykazała, że najlepsze rezultaty wpływające na stopień hydratacji ma frakcja < 10 μm (31). Stwierdziła, że można otrzymywać cement CEM III/B i C w klasie wytrzymałości 42,5 N pod warunkiem zastosowania tylko drobnej frakcji żużla (0÷10 μm).

Rozkład wielkości cząstek jest bardzo istotny, również pod względem ekonomicznych aspektów projektowania zapraw i mieszanek betonowych. W związku ze wzrostem kosztów pozyskania nieklinkierowych składników głównych istotna jest produkcja i szersze stosowanie w budownictwie cementów wieloskładnikowych zawierających więcej niż jeden nieklinkierowy składnik główny cementu a także racjonalne ich wykorzystanie. Istotne jest aby cementy te zachowały właściwości użytkowe cementów stosowanych również jako spoiwo w zaprawach budowlanych. Celem podjętych badań było ustalenie optymalnego stosunku krzemionkowego popiołu lotnego do granulowanego żużla wielkopiecowego w składzie cementu o małej zawartości klinkieru portlandzkiego. Jest to zagadnienie związane z najbardziej efektywnym wykorzystaniem tych surowców, stosowanych jako osobny dodatek lub ich mieszanin.

on blended common cements, with calcareous fly ash from the Bełchatów Power Plant, has shown the suitability of such cements in concrete technology (21-23). Furthermore, the use of geize for cement production (24), as well as metakaolinite (25), has recently been re-examined.

The types of cement discussed in this paper, have been the subject of studies that have shown the effect of the grain size fraction of fly ash and granulated blast furnace slag on the reactivity and strength gain, of mortars and concretes (26-31). It has been shown that ash grains, smaller than 45 μm , have a significant effect on strength build-up, therefore, as the size of the fly ash decreases, pozzolanicity increases (27). Studies by Tkaczewska and Małolepszy (26) have additionally shown, that the ash from the third zone, the one most distant from the furnace dust removal zone, in power and CHP plants, has the highest pozzolanic activity, which is determined not only by the fineness of the ash and the mutual ratio of crystalline and amorphous phases, but also by the structure of the glassy phase. With regard to the content of the active chemical constituents $\text{SiO}_{2\text{act}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{act}}$, it is more than 30 %, compared to about 15 % for standard ash. In the case of fly ashes of the same grain fraction, their pozzolanic activity is determined by the properties of the glassy phase (26).

The results on granulated blast furnace slag in ball mills obtained so far, indicated that increasing the fineness, especially of fractions below 30 μm , increases its hydration rate (1). Recently, research has been conducted on grinding in vertical mills and reducing energy consumption (32). A shaft mill for grinding granulated slag with adjustable fraction size was installed at the Odra cement plant. Oleśkow (31) showed that the fraction < 10 μm had the best results, affecting the degree of hydration. She concluded that it was possible to obtain CEM III/B and C cements of strength class 42.5 N, provided only a fine slag fraction – 0÷10 μm .

The particle size distribution is very important, also in terms of the economic aspects of mortar and concrete mix design. Due to the increasing costs of obtaining non-clinker main constituents, the production and wider use of blended cements, containing more than one non-clinker main constituent of cement, is more and more common, as their rational use are important in the construction industry. It is important that these cements retain the functional properties of cements, also used as binders in construction mortars. The aim of the research undertaken was to determine the optimum ratio of siliceous fly ash to granulated blast furnace slag in the composition of cements, with the low Portland clinker content. This is an issue related to the most effective use of these raw materials, when used as a separate additive or their mixtures. The subjects of this investigation were cements with the addition of siliceous fly ash V and granulated blast furnace slag S. Research was carried out on laboratory cements, that contained varying amounts of these additives. They were introduced into mortars as a replacement for Portland cement, in amounts of 50 and 70 % and their mixtures in content, not exceeding 70 %. The research will present the test results of cements, with varying S/V ratio. However, it should be

Przedmiotem badań były cementy z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V oraz granulowanego żużla wielkopieczowego S. Badania wykonano dla cementów laboratoryjnych, zawierających zmienną ilość tych dodatków. Dodawano je do zapraw jako zamiennik cementu portlandzkiego w ilości 50 oraz 70%, a także w postaci mieszanin, w ilościach nie przekraczających 70%. W pracy przedstawiono wyniki badań cementów przy zmiennej ilości stosunku S/V. Popiół lotny krzemionkowy stosowany w badaniach pochodził z III sekcji odpylania, a żużel wielkopieczowy mielono w młynie pionowym.

2. Materiały do badań

2.1. Cement

Do badań zastosowano przemysłowy cement portlandzki CEM I, nie zawierający w swoim składzie składników drugorzędnych. Zawartość regulatora czasu wiązania w postaci gipsu wynosiła 5%. Skład fazowy spoiwa przedstawiał się następująco: 51% C₃S, 18% C₂S, 10% C₃A i 9% C₄AF. Skład chemiczny podano w tablicy 1, natomiast jego właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w tablicy 2. Cement portlandzki miał dużą wytrzymałość wczesną oraz normową, odpowiadającą klasie 52,5, jak również dużą powierzchnię właściwą.

2.2. Popiół lotny krzemionkowy

Do badań wykorzystano próbkę popiołu lotnego krzemionkowego, z III sekcji odpylania elektrofiltrów, licząc od kotła. Do dalszych badań popiół lotny stosowano po podziale na frakcje, po odsianiu grubych frakcji większych od 40 µm, w celu uzyskania frakcji 0-40 µm. Skład chemiczny przedstawiono w tablicy 3.

W przypadku popiołu obserwuje się rozkład ziaren z wartością modalną, odpowiadającą wielkości ziarna ok. 3 µm. Udział frakcji mniejszych od 45 µm stanowił 100% objętości [Rys. 1].

Fazy krystaliczne popiołu lotnego to przede wszystkim kwarc i mullit, a także hematyt oraz anhydryt – dające refleksy o małej intensywności, rys. 2. Znalaziono także magnetyt – intensywność refleksów tej fazy wykazuje na śladową jej zawartość, w badanych próbkach. W zakresie właściwości fizycznych uzyskano następu-

mentioned that siliceous ash used, comes from the dust collection section III and the slag, is ground in the vertical mill.

2. Materials

2.1. Cement

The industrial Portland cement CEM I, which did not contain minor components, was used for the tests. The content of the setting time regulator which was gypsum, was 5%. The phase composition was as follows: 51% C₃S, 18% C₂S, 10% C₃A and 9% C₄AF. The chemical composition is given in Table 1, while its physical and mechanical properties are shown in Table 2. The Portland cement has a high early strength and a standard strength corresponding to class 52.5 N, as well as a high specific surface area.

2.2. Siliceous fly ash

A sample of siliceous fly ash, collected from the 3rd section of the electrostatic precipitator, counting from the boiler was used for the tests. For further testing, fly ash was additionally fractionated by sifting rejecting coarse fractions above 40 µm to obtain the 0-40 µm fraction. The chemical composition is shown in Table 3.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM I
CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CEM I

Składnik / Component	Zawartość, % masowy / Content, % by mass
SiO ₂	20.12 ± 0.20'
Fe ₂ O ₃	2.88 ± 0.20'
Al ₂ O ₃	5.49 ± 0.21'
CaO	63.91 ± 0.30'
MgO	1.42 ± 0.20'
SO ₃	3.26 ± 0.14'
Na ₂ O	0.19 ± 0.02'
K ₂ O	0.86 ± 0.04'
CaO _{wolne} / CaO _{uncombined}	1.50 ± 0.10'

*Niepewność na podstawie oznaczeń statystycznych w laboratorium dla k = 2, p = 95% / Uncertainty based on laboratory statistical tests for k = 2, p = 95%.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTU PORTLANDZKIEGO CEM I
PHYSICAL AND STRENGTH PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT CEM I

Właściwość / Property		Wynik / Value
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a / Specific surface area according to Blaine, cm ² /g		5100 ±100
Konsystencja normowa / Water demand, %		32
Początek czasu wiązania / Initial setting time	min	195
Koniec czasu wiązania / Final setting time		230
Stalność objętości / Soundness, mm		1,0
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach / Compressive strength after 2 days	MPa	39.8 *
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach / Compressive strength after 28 days		64.1 ±0.2*

*Niepewność na podstawie oznaczeń statystycznych w laboratorium dla k = 2, p = 95% / Uncertainty based on laboratory statistical tests for k = 2, p = 95%.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU LOTNEGO KRZEMIONKOWEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF FLY ASH

Składnik Component	Zawartość, % masowy Content, % by mass
SiO ₂	51.75 ± 0.20'
Al ₂ O ₃	27.80 ± 0.20'
Fe ₂ O ₃	6.60 ± 0.20'
CaO	3.10 ± 0.20'
MgO	2.20 ± 0.20'
TiO ₂	1.00 ± 0.02'
SO ₃	0.56 ± 0.14'
Na ₂ O	1.25 ± 0.02'
K ₂ O	3.26 ± 0.04'
Strata prażenia / LOI	1.75 ± 0.08'
CaO _{wolne} / CaO _{uncombined}	0.00

*Niepewność na podstawie danych statystycznych laboratorium dla $k = 2$, $p = 95\%$ / Uncertainty based on laboratory statistical tests for $k = 2$, $p = 95\%$.

jące wyniki: gęstość 2,43 g/cm³ natomiast powierzchnia określona metodą Blaine'a 6200 cm²/g. Ważnym czynnikiem jest budowa fazy szklistej frakcji z trzeciej, najbardziej oddalonej od paleniska strefy odpylania, o największej aktywności pucolanowej, dwukrotnie większej od tradycyjnych popiołów lotnych krzemionkowych. Jest to uwarunkowane nie tylko rozdrobnieniem popiołów i wzajemnym stosunkiem ilości faz krystalicznych i amorficznej, lecz również budową tej ostatniej (26, 27).

2.3. Granulowany żużel wielkopieczowy

Do badań zastosowano mielony granulowany żużel wielkopieczowy mielony w młynie pionowym, misowo-rolowym, którego właściwości przedstawiono w tabelicy 4. Wartości współczynników zasadowości i aktywności kwalifikują do grupy materiałów zasadowych o średniej aktywności.

Granulowany żużel wielkopieczowy został rozfrakcjonowany w klasyfikatorze powietrznym na frakcje ziarnowe: 0–40 µm oraz powyżej 40 µm. Do badań wybrano, analogicznie jak w przypadku popiołu, frakcję 0–40 µm. Uzyskana frakcja charakteryzuje się dwumodalnym rozkładem ziaren z wartościami modalnymi odpowiadającymi wielkości ziaren ok. 0,6 oraz 11 µm [rys. 3]. Wyniki badań wskazują (30), iż frakcje ziarnowe zmielonego w młynie pionowym granulowanego żużla różnią się składem fazowym oraz strukturą szkła żużlowego, stąd ich wpływ na proces hydratacji i właściwości użytkowe cementów. Obecność w cemencie drobnej frakcji żużla 0–10 µm, powoduje przyspieszenie jego hydratacji w początkowym stadium, proporcjonalne do jej udziału. Ponadto, jednym z najważniejszych czynników, decydujących o aktywności

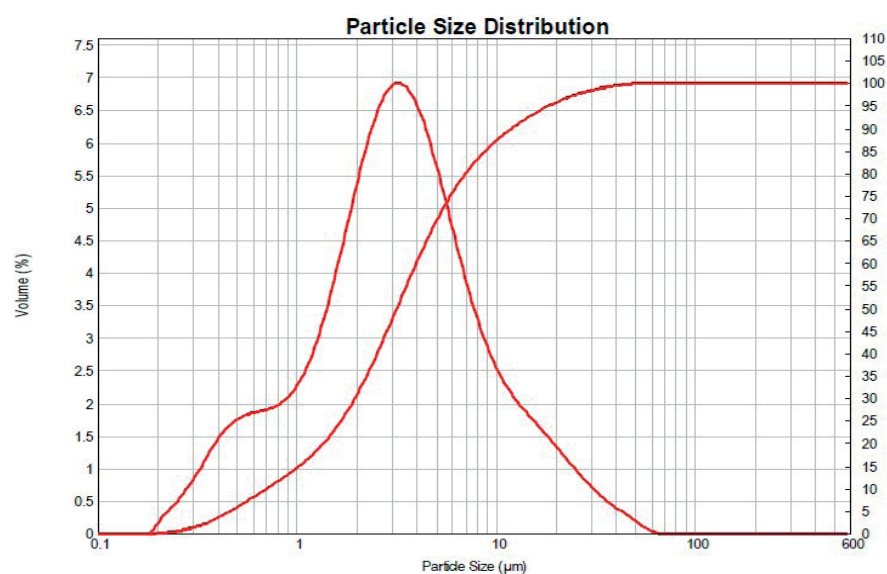
Concerning the ash, the grains distribution with a modal value corresponding to a grain size of about 3 µm, was observed. The content of the fractions below 45 µm was 100%, of the volume (Fig. 1).

The crystalline phases of fly ash are mainly quartz and mullite, as well as haematite and anhydrite, having low-intensity peaks – Fig. 2. Magnetite was also identified - the intensity of the diffraction peaks of this phase, indicates its trace amounts in the tested samples. Concerning physical properties, the following results were obtained: density 2,43 g/cm³ and the surface area, determined using the Blaine method 6 200 cm²/g. An important aspect is the glassy phase, of the fraction from the third zone, the most distant from the furnace, having the highest pozzolanic activity, twice that of the traditional fly ash. Regarding the content of the active chemical constituents SiO_{2act} + Al₂O_{3act} it is more than 30%, compared to about 15 % for standard ashes. This is determined not only by the fineness of the ashes and the mutual ratio of the crystalline and amorphous phases but also, by the composition of the glass phase. (26, 27)

2.3. Granulated blast furnace slag

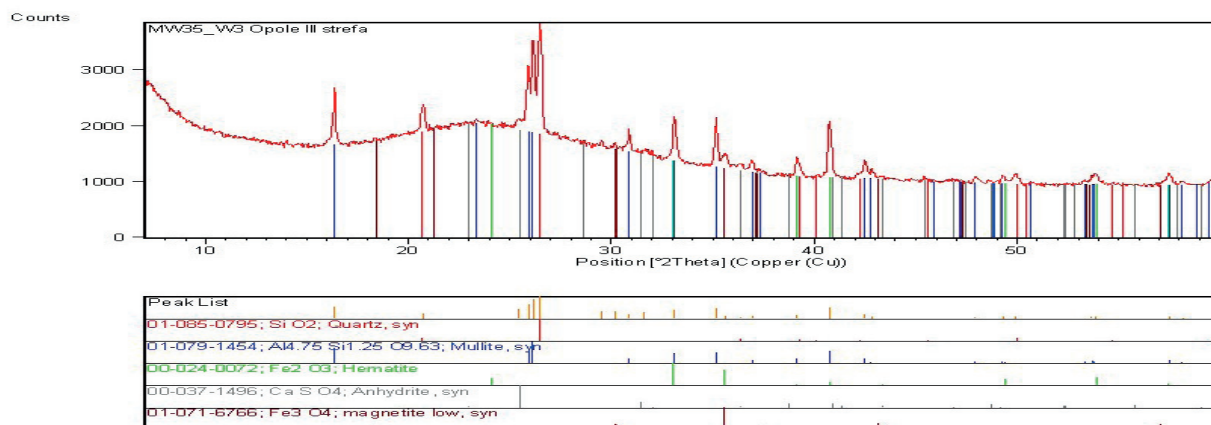
Granulated blast furnace slag was ground in the vertical cement grinding mill was the subject of research and its properties are shown in Table 4. The values of the basicity and activity indices qualify the slag used, to the group of the alkaline materials, with medium activity.

Granulated blast furnace slag was fractionated in the air classifier, into grain fractions: 0-40 µm and above 40 µm. The 0-40 µm fraction was selected for testing, analogous to the ash. The fraction obtained has the bimodal grain distribution, with modal values corresponding to grain sizes of approximately 0.6 and 11 µm [Fig. 3]. The results of the investigation show (30) that the grain



Rys. 1. Różniczkowy i skumulowany skład ziarnowy popiołu lotnego krzemionkowego z III sekcji odpylania - po procesie separacji

Fig. 1. Differential and cumulative grain composition of silica fly ash from dedusting section III - after separation process



Rys. 2. Dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego

Fig. 2. XRD pattern of siliceous fly ash

hydraulicznej granulowanego żużla wielkopieczowego jest metoda jego mielenia. Jak wykazały badania Oleśków (31) żużle mielone w ten sposób miały większą aktywność hydrauliczną i mniejsze zużycie energii, do ich mielenia.

Dyfraktogram frakcji ziarnowej 0-40 µm wskazał obecność faz krystalicznych, którymi były w postaci akermanit oraz merwinit [Rys. 4].

Udział frakcji < 10 µm, w przypadku popiołu lotnego krzemionkowego, był na poziomie 87%, natomiast w przypadku granulowanego żużla wielkopieczowego frakcja ta stanowiła 53% [tablica 5].

3. Metody badań

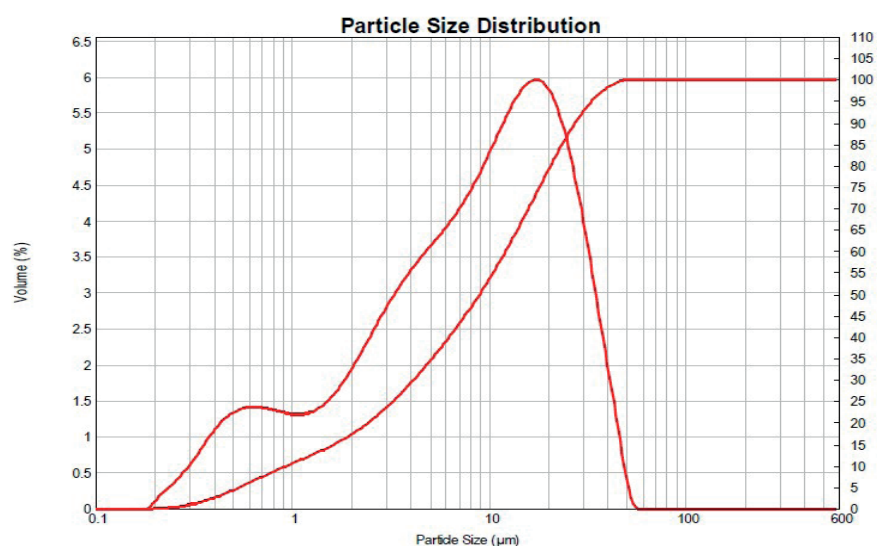
Ze składników opisanych w poprzednim punkcie, do badań przygotowano osiem cementów laboratoryjnych. Skład cementów dobrano w taki sposób, aby zawartość żużla oraz popiołu lotnego określała w znacznym stopniu, właściwości uzyskanego cementu. Wykonano cementy o zawartości popiołu lotnego lub żużla w ilości 50 i 70 % mas. w składzie cementu. Ponadto przygotowano

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO
CHEMICAL COMPOSITION OF THE GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

Składnik Component	Zawartość, % masowy Content, % by mass
SiO ₂	39.48 ± 0.20*
Al ₂ O ₃	7.82 ± 0.20*
Fe ₂ O ₃	0.57 ± 0.20*
CaO	41.56 ± 0.20*
MgO	9.06 ± 0.20*
Zawartość fazy szklistej	94
CaO+ MgO+ SiO ₂ ≥ 67 %	90.1
CaO+ MgO/SiO ₂ > 1,0	1.3 (-)
Mz	1.07 (-)
Ma	1.48 (-)

*Niepewność na podstawie danych statystycznych laboratorium dla k = 2, p = 95% / Uncertainty based on laboratory statistical tests for k = 2, p = 95%.



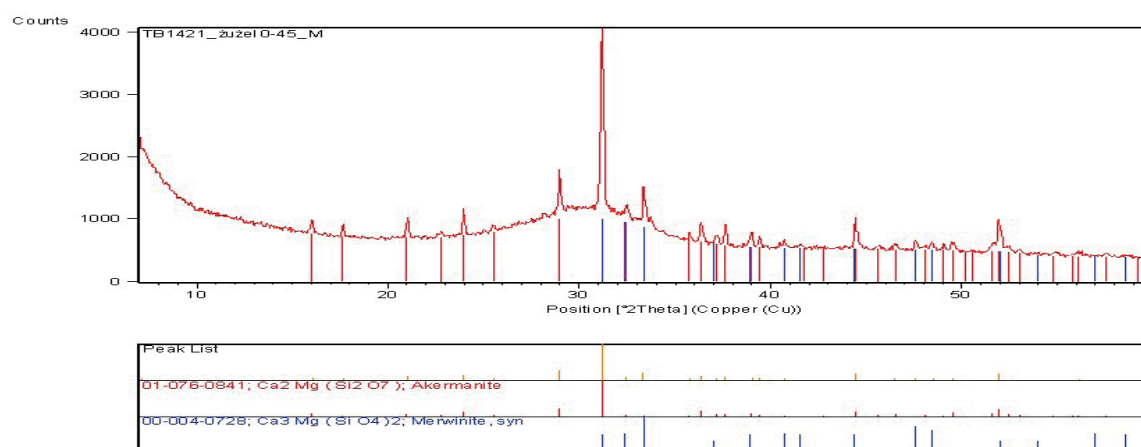
Rys. 3. Różniczkowy i skumulowany rozkład wielkości ziaren żużla po procesie separacji dla frakcji 0-40 µm

Fig. 3. Differential and cumulative slag grains composition, after the separation process, for the 0-40 µm fraction

fractions of the granulated slag, ground in the vertical mill, differ in the phase composition and structure of the slag glass, hence their influence on the hydration process and the functional properties of cements. The presence of a fine slag fraction – 0-10 µm, in the cement results in an acceleration of its hydration, at an early stage, proportional to its proportion. In addition, one of the most important factors determining the hydraulic activity of the granulated blast furnace slag is its grinding method. As shown in a study by Oleśków (31), slags ground in this way had higher hydraulic activity and lower energy consumption for their grinding.

The diffractogram of the 0-40 µm grain fraction, indicated the presence of the crystalline phases: akermanite and merwinite [Fig. 4].

The main components used in the investigation, have the grains composition with a fraction of



Rys. 4. Dyfraktogram granulowanego żużla wielkopiecowego

Fig. 4. XRD pattern of granulated blast furnace slag

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD ZIARNOWY POPIÓŁU LOTNEGO KRZEMIONKOWEGO ORAZ GRANULOWANEGO ŻUŻŁA WIELKOPIECOWEGO PO SEPARACJI

GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF FLY ASH AND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG AFTER SEPARATION

Frakcja / Fraction, μm	Popiół lotny krzemionkowy – po separacji, % mas. Siliceous fly ash - after separation, % by mass	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy – po separacji % mas. Ground granulated blast furnace slag – after separation, % by mass
<10	87.13	53.31
10-40	12.55	46.93
>40	0.32	0.64

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD CEMENTÓW Z UDZIAŁEM SKŁADNIKÓW GŁÓWNYCH

COMPOSITION OF CEMENTS WITH MAIN INGREDIENTS

Oznaczenie cementu Cement denotation	Udział poszczególnych składników cementu, % m. c. Cement composition, % by total mass of cement		
	Cement CEM I	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash [V]	Granulowany żużel wielkopiecowy Ground granulated blast furnace slag [S]
R [cement wzorcowy / reference cement]	100	-	-
5V	50	50	-
7V	30	70	-
5S	50	-	50
7S	30	-	70
3V4S	30	30	40
2V5S	30	20	50
4V3S	30	40	30

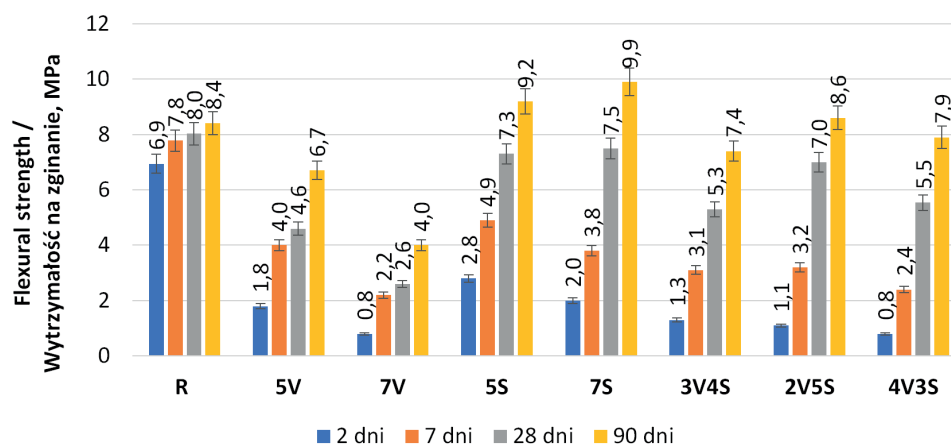
cementy wieloskładnikowe, o zmiennej zawartości składników głównych. Składy cementów podano w tablicy 6.

Mieszanki do badań uśredniano w pojemnikach plastikowych, wypełnionych korkami gumowymi, w mieszadło rolkowym przez ok. 30 minut. Przygotowane cementy zbadano normowo, oznaczając czas wiązania oraz badaniom wytrzymałość po 2, 7, 28 i 90 dniach, zgodnie z metodami zawartymi w normach PN-EN 196-1 (33) oraz PN-EN 196-3 (34). Analizy składu chemicznego zastosowanych surowców oznaczono metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej XRF. Jakościową analizę składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego

<10 μm content approximately 87%, in the case of silica fly ash, while in the case of granulated blast furnace slag, this fraction content was 53% [Table 5].

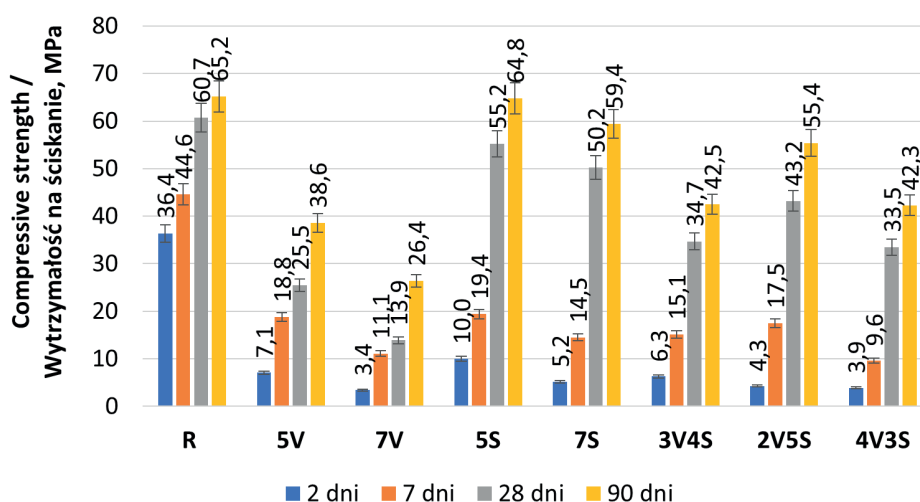
3. Test methods

Eight kinds of the laboratory cements were prepared from the ingredients, described in the previous section. The compositions of the cements were designed assuming that the content of slag and fly ash, highly determined the properties of the obtained cement. Cements with a fly ash or slag content of 50% and 70%, in respect



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie cementów o zmiennym udziale składników głównych

Fig. 5. Flexural strength of cements with varying proportions of main components



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie cementów o zmiennym udziale składników głównych

Fig. 6. Compressive strength of cements with varying proportions of main components

XRD - X'pert PRO MPD, firmy PANalytical. Badania rozkładu wielkości cząstek próbek stosowanych materiałów, wykonano metodą dyfrakcji laserowej, za pomocą analizatora Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments. Mikrostrukturę zaczynów cementowych SEM/EDS wykonano skaningowym mikroskopem elektronowym, z emisją polową firmy Thermo Scientific, model Quattro S.

4. Wyniki badań i dyskusja

Badania wytrzymałości przeprowadzono na próbkach zapraw cementowych, przy stosunku w/c wynoszącym 0,5. Wyniki badań zmian wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie, przedstawiono na rys. 5 i 6.

Jak wynika z rysunku 5 najlepszą wytrzymałość uzyskano dla cementu 5S – 50% żuźla oraz 7S – 70% żuźla, w którym wystąpił wzrost wytrzymałości na zginanie, odpowiednio, o 8% oraz 15%, w stosunku do cementu wzorcowego. W przypadku cementu 2V5S, uzyskano wyniki zbliżone do CEM I. Wyniki te wskazują na wyraźną zależność wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie. Należy podkreślić, że cement z dodatkami ma wolniejsze narastanie wytrzymałości, szczególnie w początkowym okresie hydratacji.

to the total mass, were prepared. In addition, blended cements with variable contents of these main components, were prepared as well. The compositions of the cements are given in Table 6.

Cements for testing were homogenised in the roller mixer for about 30 minutes, in plastic containers filled with the rubber stoppers. Standard tests, according to PN-EN 196-1 (33) and PN-EN 196-3 (34) were performed on prepared cements. Analyses of the chemical composition of the raw materials used, were performed by X-ray fluorescence spectrometry, while qualitative analysis of the phase composition was carried out using an X-ray diffractometer – X'pert PRO MPD, from PANalytical. Investigations of the particles size distribution of samples, of the materials used were performed by laser diffraction using a Mastersizer 2000 analyser from Malvern Instruments. SEM/EDS studies of the microstructure of the cementitious slurries were carried out using the field emission scanning electron microscope, from Thermo Scientific, model Quattro S.

4. Test results and discussion

Strength tests were carried out on cement mortar samples, with the w/c ratio of 0.5. The test results are shown in Figs. 5 and 6.

Wytrzymałość w obu przypadkach jest w tym okresie tym większa, im mniejsza jest zawartość dodatku w cemencie. Daje się to zauważyć szczególnie w przypadku popiołu, co wynika z reakcji pułcolanowej. Należy zwrócić uwagę na zbliżoną dynamikę narastania wytrzymałości cementów, z dodatkiem żużla oraz w przypadkach cementów trójskładnikowych. W mieszaninach trójskładnikowych, wraz ze wzrostem udziału granulowanego żużla wielkopieczowego, wzrastała wytrzymałość cementu. W przypadku cementów trójskładnikowych, najlepsze wyniki uzyskano dla cementu zawierającego mieszaninę 20% popiołu i 50% żużla. W tym przypadku, jak i w przypadku mieszaniny 7S – 70% żużla stwierdzono również największą dynamikę narastania wytrzymałości, w okresie 90 dni. Wytrzymałość normową – po 28 dniach dojrzewania na poziomie klasy wytrzymałościowej 52,5 uzyskano wyłącznie dla cementu 5S – 50% żużla, natomiast klasę 42,5 dla cementu 7S – 70% żużla oraz 2V5S – 20% popiołu i 50% żużla. W przypadku cementów z dodatkiem zarówno żużla jak i popiołu, uzyskano w pozostałych przypadkach klasę wytrzymałościową 32,5.

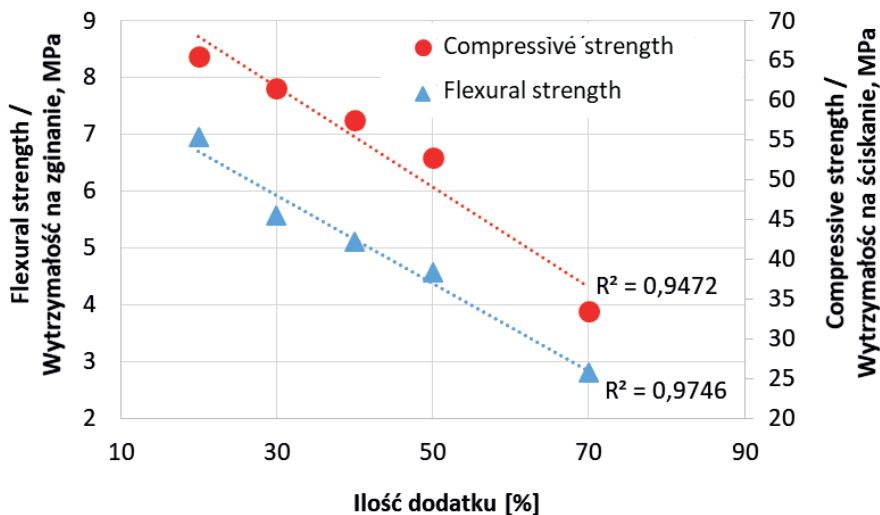
Na podstawie uzyskanych wyników badań przeprowadzono analizę efektywności zastosowania dodatku popiołu lotnego krzemionkowego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego, przy różnych ilościach zastąpienia cementu. Efektywność ta została określona jako stosunek różnicy uzyskanego wyniku dla cementu z dodatkami do wyniku cementu wzorcowego. Najlepszą efektywność uzyskano w przypadku obu mieszanek w których cement zastąpiono granulowanym żużlem wielkopieczowym, w ilości 50 i 70 %. Zaznacza się to wyraźnie w przypadku wytrzymałości na zginanie, w którym w obu przypadkach, po 90 dniach uzyskano wyniki większe od cementu referencyjnego, odpowiednio o 8 i 14%. Natomiast cementy z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego uzyskały po 90 dniach 78 i 46% wytrzymałości cementu referencyjnego, dla poziomów zastąpienia, odpowiednio, 50 i 70%. W przypadku cementów trójskładnikowych, największa efektywność uzyskano dla cementu z dodatkiem 20% popiołu oraz 50% żużla.

Analizę regresji pomiędzy wytrzymałością na zginanie oraz wytrzymałością na ściskanie, a ilością dodatku popiołu i żużla przedstawiono na rysunkach 7 i 8. Stwierdzono znaczny związek między wartościami uzyskanych wytrzymałości, a ilością dodatku popiołu, na co wskazuje współczynnik determinacji R-kwadrat 0,947 oraz 0,975. Ma to miejsce, niezależnie od poziomu zastąpienia cementu, zarówno dla wytrzymałości na zginanie jak i na ściskanie. W przypadku dodatku granulowanego żużla wielkopieczowego dobrą korelację stwierdzono dla wyników wytrzymałości na zginanie – 0,896 a słabszą w przypadku ściskania – 0,557. Stwierdzono zmianę zależności pomiędzy ilością dodatku, a wartością wytrzymałości na ściskanie, na poziomie zastąpienia 50%, co może wskazywać na optymalną ilość żużla zarówno w układach dwuskładnikowych jak i trójskładnikowych. Należy zaznaczyć że analiza regresji została wykonana w odniesieniu do poszczególnych poziomów zastąpienia cementu, niezależnie od tego czy popiół lotny krzemionkowy i granulowany żużel wielkopieczowy wprowadzono do cementu jako pojedynczy składnik, czy jako składnik mieszaniny.

The results show a modification in the flexural and compressive strengths. From the analysis of the data in Fig. 5 it results, that the most favorable strength results were obtained for cement 5S – 50% slag and 7S – 70% slag in which an increase in flexural strength of 8% and 15% was observed, respectively, compared to the reference cement. On the contrary, the test results show a clear correlation between flexural and compressive strength results. It should be noted that cement with additives has a slower rate of strength gain, especially during the initial hydration period. During this period, the strength in both cases is higher, the lower the additive content in the cement. This is particularly noticeable with respect to fly ash, which is due to the pozzolanic reaction. It should be noted that the development dynamics are similar for cements with slag additives and ternary cements. For ternary cement mixtures, the strength of the cement increases with an increase in the proportion of granulated blast furnace slag. For ternary cements, the most optimum results were obtained with a cement containing a mixture of 20 % ash and 50 % slag. In this case, as well as in the case of the 7S mix – 70% slag, the highest strength gain dynamics was also found, over a period of 90 days. A standard strength – after 28 days of hydration of strength class 52,5, was obtained only for cement 5S – 50% slag, while class 42.5 was obtained for cements 7S – 70 % slag and 2V5S – 20% ash and 50 % slag. Regarding cements with the addition of both slag and ash, the strength class 32,5 was obtained, in other cases.

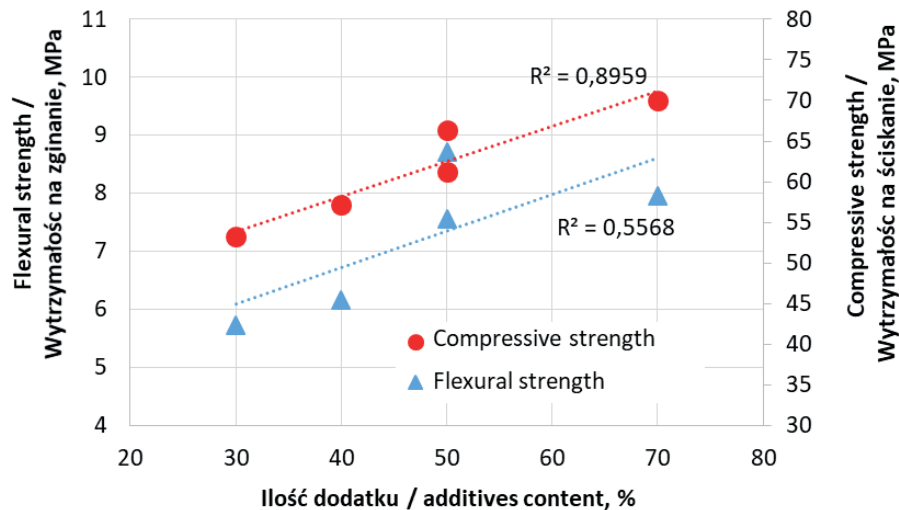
Based on the obtained results, an analysis was carried out to determine the effectiveness of adding siliceous fly ash and granulated blast furnace slag, at different levels of cement replacement. It was defined as the ratio of the difference between the result obtained for the cement with additives and the result of the reference cement. The best results were obtained for both mixes where cement was replaced with granulated blast furnace slag in content of 50 and 70%. This is most noticeable for the flexural strength tests. After 90 days in both cases, the results exceeded the values for the reference cement by 8% and 14% respectively. On the contrary, cements with addition of fly ash achieved 78% and 46% of the reference cement strength, after 90 days for replacement levels of 50 and 70 %, respectively. In the case of three-component cements, the highest efficiencies were obtained for the cement with 20% ash and 50% slag.

The regression analysis between the flexural strength and compressive strength and the amount of ash and slag additive, is shown in Figs. 7 and 8. A strong correlation was found between the addition of the strength obtained and the addition of fly ash, as indicated by the values of the R-square determination coefficients, of 0.947 and 0.975. This occurs regardless the level of cement substitution for both, flexural and compressive strengths. Due to the addition of granulated blast furnace slag, a good correlation was found for the flexural strength results – 0.896 and a lower correlation for the compressive strength – 0.557. A change in the correlation between the content of additive and the compressive strength was noted for 50% substitution, which may indicate an optimal amount of slag in both two-component and three-component systems. It should



Rys. 7. Analiza regresji pomiędzy wytrzymałością na zginanie oraz wytrzymałością na ściskanie, a ilością dodatku popiołu lotnego krzemionkowego

Fig. 7. Regression analysis between flexural strength and compressive strength and the content of silica fly ash



Rys. 8. Analiza regresji pomiędzy wytrzymałością na zginanie oraz wytrzymałością na ściskanie a ilością dodatku granulowanego żużla wielkopieczowego

Fig. 8. Regression analysis between flexural strength and compressive strength and amount of granulated blast furnace slag addition

Na rysunku 9 przedstawiono początek oraz koniec czasu wiązania cementów, z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego, granulowanego żużla wielkopieczowego oraz ich mieszanin. Wyraźnie daje się zauważyć zależność pomiędzy ilością wprowadzonego popiołu, a czasem wiązania. W przypadku układów trójskładnikowych najdłuższy czas początku wiązania, przekraczający 16 h wykazują cementy z dodatkiem 40% popiołu lotnego. Wzrost udziału żużla w składzie cementu korzystnie wpływa na szybkość jego hydratacji. W zależności od ilości dodanego składnika następuje wzrost czasu początku wiązania cementu z 140 minut, dla cementu referencyjnego do ok. 600 minut dla cementu z 20% dodatkiem popiołu i 50% dodatku żużla. Zwraca uwagę wyraźne wydłużenie interwału pomiędzy początkiem a końcem wiązania, który wzrasta wraz z ilością granulowanego żużla wielkopieczowe-

be noted that the regression analysis was performed for individual cement replacement levels, regardless of whether fly ash and slag were introduced into the cement, as a single component or as a component of the mixture.

Figure 9 shows the initial and final setting of cements with siliceous fly ash, granulated blast furnace slag, and their mixtures. The introduction of 20% to 40% of this additive doubled the initial and the final setting times. A clear correlation can be seen between the amount of ash introduced and the setting time. In the case of ternary systems, cement with 40% fly ash has the longest setting time, in excess of 16 h. An increase in the proportion of slag in the composition of cement, favourably influences the hydration kinetics of the cement. Depending on the content of additions introduced, there is an increase in the onset time of cement setting from 140 minutes for the reference cement to approximately 600 minutes for cement with 20% ash and 50% slag addition. It can be seen, that the interval between the start and end of the setting increases with the content of the granulated blast furnace slag, introduced from 50 min for the reference cement to 160, 200 and 270 min for 30, 40 and 50% slag addition, respectively.

The influence of the chemical composition on the strength of investigated cements was evaluated. As studies (35, 36) show, higher CaO/SiO ratios result in the more crystalline products, which results in lower drying shrinkage and higher compressive strength. However, a too high proportion of well-crystallised phases, results in a deterioration of strength. For the mixtures tested, the C/S activity factor was determined as

the quotient of the molar ratio of CaO to SiO₂ in the composition of the individual cements. This parameter was calculated as a sum including their percentages in the mixture. Figure 10 illustrates these values, in relation to the compressive strengths, after 28 days of hydration.

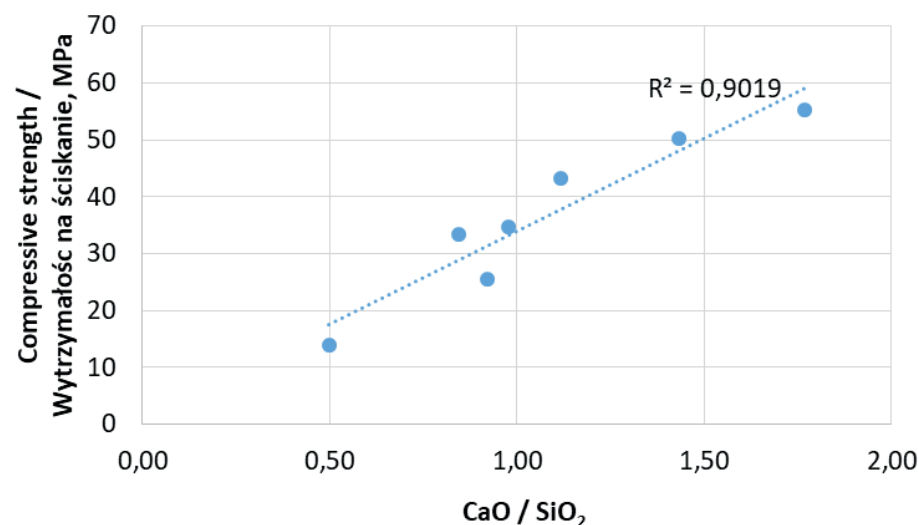
The dependence of the compressive strength on the C/S ratio for blended cements, is presented in Fig. 10. It allowed to show the influence of the chemical composition of blended cements on their technical properties. The analysis showed that the compressive strength is dependent of the value of the C/S ratio. As the C/S ratio increases, the compressive strength also increases. The highest compressive strength was obtained for a cement containing 50% slag at a C/S ratio of 1.77 and, in the case of a ternary system,

go: z 50 minut dla cementu referencyjnego do 160, 200 i 270 min, dla odpowiednio 30, 40 i 50% dodatku żużla.

Poddano ocenie wpływ składu chemicznego na wytrzymałość zaprojektowanych cementów. Jak wykazują badania (35, 36) wyższe stosunki CaO/SiO_2 powodują powstawanie produktów bardziej skrzystalizowanych, co wiąże się z mniejszym skurczem przy wysychaniu i większą wytrzymałością na ściskanie. Dla badanych mieszanek określono współczynnik aktywności C/S, jako iloraz stosunku molowego CaO do SiO_2 w składzie poszczególnych cementów. Stosunek ten obliczono jako sumę poszczególnych tlenków w składnikach spoiwa. Na rysunku 10 pokazano te wartości, w odniesieniu do uzyskanych wytrzymałości na ściskanie, po 28 dniach hydratacji.

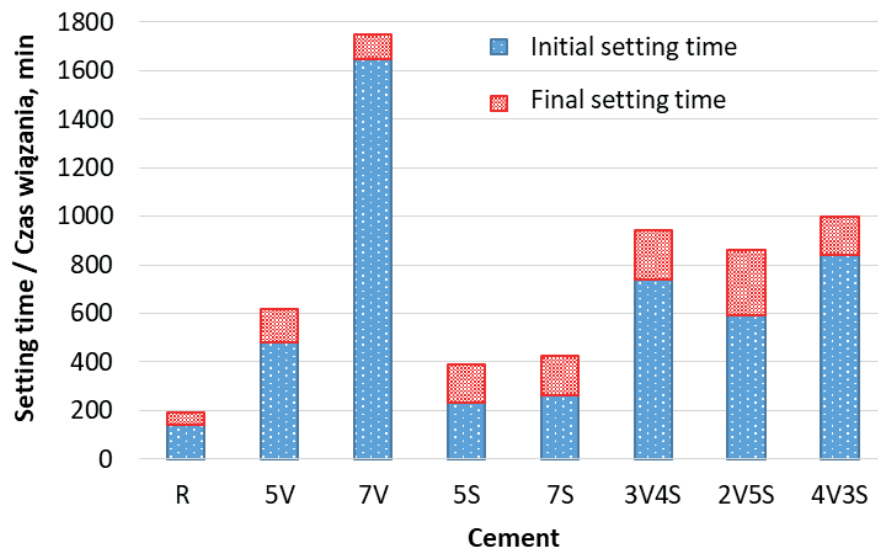
Na rysunku 10 przedstawiono zależność wytrzymałości na ściskanie od stosunku C/S, dla cementów z dodatkami. Pozwoliło to na pokazanie wpływu składu chemicznego, na właściwości użytkowe cementu. Analiza wykazała, że wytrzymałość na ściskanie jest uzależniona od stosunku C/S. Wraz ze wzrostem tego stosunku rośnie wytrzymałość na ściskanie. Największą wytrzymałość na ściskanie uzyskano dla cementu zawierającego 50% żużla, przy stosunku C/S 1,77 oraz, w przypadku układu trójskładnikowego, dla próbki cementu zawierającego 20% popiołu i 50% żużla, a więc stosunku C/S 1,12. Wynika to ze wzrostu ilości fazy C-S-H, o odpowiednim stosunku C/S (1).

Badania mikrostruktury zaczynów cementowych prowadzono w celu wyjaśnienia kształtowania się mikrostruktury i trwałości zapraw, związanych ze szczelnością mikrostruktury. Wykorzystując metodę elektronowej mikroskopii skaningowej zbadano morfolo-



Rys. 10. Współczynnik regresji wytrzymałości na ściskanie a wartością stosunku C/S

Fig. 10. Regression analysis between compressive strength and C/S ratio



Rys. 9. Początek oraz koniec czasu wiązania cementów z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego oraz popiołu lotnego krzemionkowego

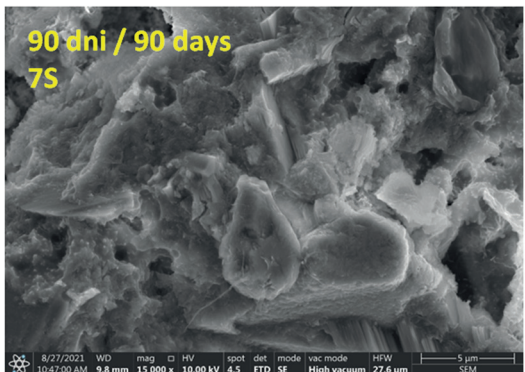
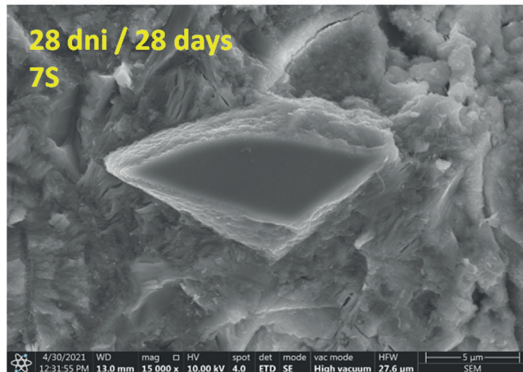
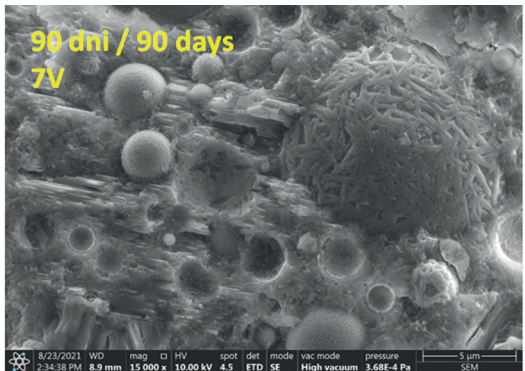
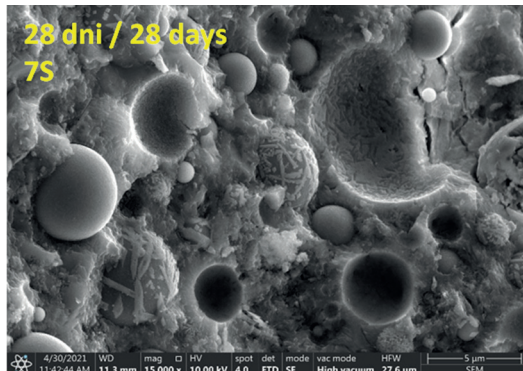
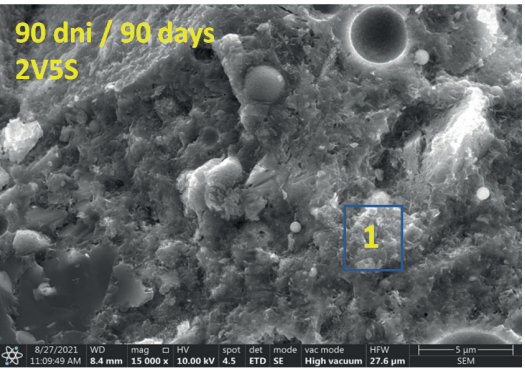
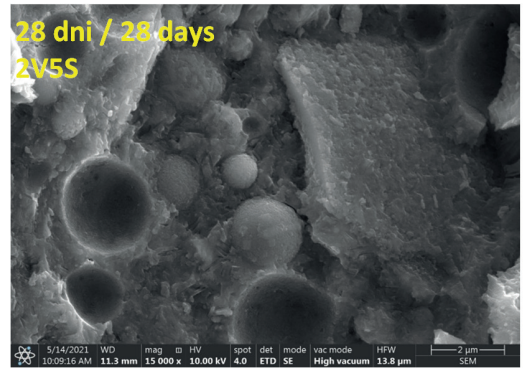
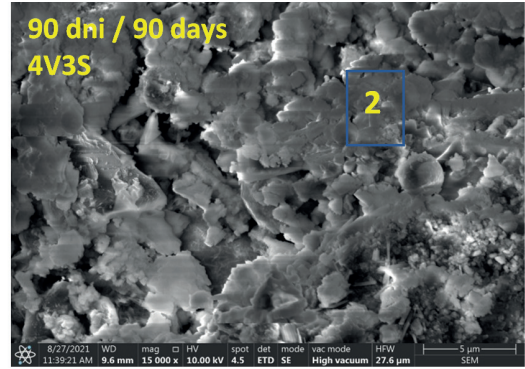
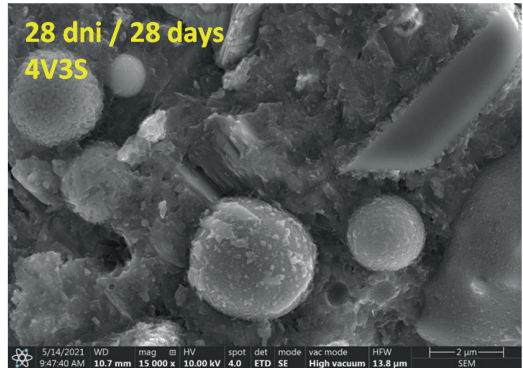
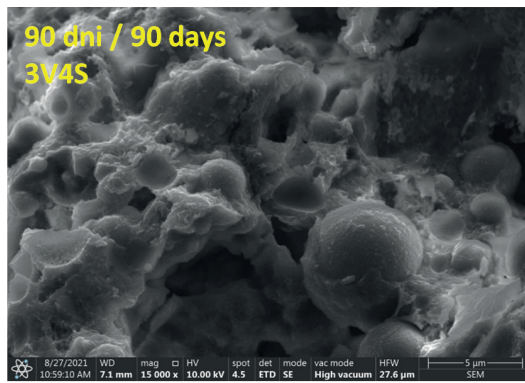
Fig. 9. Initial and final setting times of cements with granulated blast furnace slag and fly ash

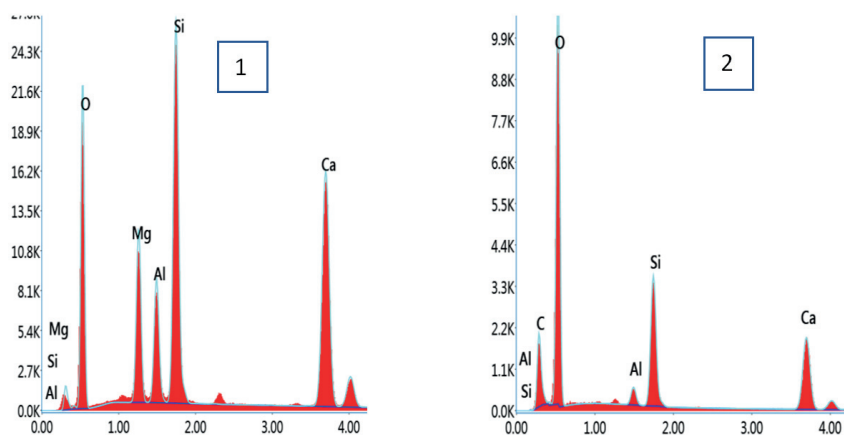
for a cement containing 20% ash and 50% slag, at a C/S ratio of 1.12. This is due to the increase in the content of the C-S-H phase, with a right C/S ratio (1).

Investigations of the microstructure of cement pastes were carried out to explain the shaping of the functional features and durability of the mortars, related to the tightness of the microstructure. Using SEM scanning microscopy, the morphology of the hydration products was studied. The tests were carried out on fractures of the pastes made of prepared cements, after 28 and 90 days of hardening. The photographs compiled [Fig. 11] show the microstructure densification, as the hardening of the slag, ash, and cement pastes, progresses. Observation of the microstructure indicates that this process is more intensive, as the proportion of granulated slag in the cement composition increases. The figures evidence the densification of the matrix with hydration product, which is the

C-S-H phase, with a high C/S ratio, and with the substitution of aluminum and magnesium. After 90 days, there are almost no individual unreacted granulated blast furnace slag grains, identified during the earlier hardening period. An increase in hydration products is clearly seen on fly ash grains.

Numerous spherical unreacted ash grains are found in the cement matrix, after 28 days of hardening. This confirms the lower contribution of this additive to the formation of mechanical properties. The presented results of SEM microscopic observations, clearly indicate an improvement in the compactness of the microstructure of the hardened cement matrix, modified by a C-S-H phase with





Rys. 11. Mikrofotografie SEM zaczynów cementowych po 28 i 90 dniach twardnienia wraz z mikroanalizą pierwiastkową EDS w punktach 1 i 2, po 90 dniach twardnienia.

gię produktów hydratacji. Badania prowadzono na przełamach zaczynów z przygotowanych cementów, po upływie 28 i 90 dni twardnienia. Zestawione mikrofotografie [rys. 11] pokazują proces zagęszczania mikrostruktury, w miarę postępującego twardnienia zaczynu cementowego żużlowo-popiołowego. Obserwacja mikrostruktury wykazuje, że proces ten jest bardziej wyraźny wraz ze wzrostem udziału granulowanego żużla, w składzie cementu. Rysunki dokumentują szczelnianie matrycy produktami hydratacji, które stanowi faza C-S-H o małym stosunku C/S, z podstawieniem glinu i magnezu. Po 90 dniach praktycznie brak pojedynczych, nieprzereagowanych ziaren granulowanego żużla wielkopiecowego, występujących we wcześniejszym okresie twardnienia. Na ziarnach popiołu lotnego wyraźnie widać wzrost produktów hydratacji.

W badanych matrycach po 28 dniach twardnienia stwierdza się liczne kuliste, nieprzereagowane ziarna popiołu, co potwierdza mniejszy udział tego dodatku, w kształtowaniu właściwości mechanicznych. Obserwacje mikroskopowe SEM wskazują jednoznacznie na poprawę szczelności mikrostruktury stwardniałej matrycy cementowej modyfikowanej przez fazę C-S-H, o małym stosunku C/S. Wskazuje to na możliwość kształtowania trwałości zapraw, wykonanych z cementów o dużej zawartości popiołu i/lub żużla. Badania mikrostruktury metodą SEM/EDS potwierdzają postęp hydratacji cementów popiołowo-żużlowych, obejmujący w pierwszym etapie reakcję faz klinkierowych z utworzeniem fazy C-S-H, o dużym stosunku C/S. Po 7 dniach twardnienia obserwacja mikroskopowa hydratów wskazuje na proces hydratacji granulowanego żużla wielkopiecowego, z utworzeniem fazy C-S-H o małym stosunku C/S, z dużą ilością podstawień glinu i magnezu [rys. 13 p. 1]. W kolejnej fazie, obserwacja postępu hydratacji po 28 dniach wykazała utworzenie fazy C-S-H o małym stosunku C/S i zróżnicowanej morfologii, w stosunku do produktów hydratacji żużla co jest efektem aktywności pucolanowej krzemionkowego popiołu lotnego. Takie wyniki badań mogą uzasadniać korzystny wpływ cementów popiołowo-żużlowych, na trwałość betonu. Zróżnicowanie form fazy C-S-H wskazuje na efekt synergii, polegający na oddziaływaniu poszczególnych składników głównych, wpływającym na korzystne kształtowanie właściwości kompozytów cementowych.

a low C/S ratio. This indicates that the durability of mortars, made from cements with a high ash and/or slag content, can be shaped. Microstructure studies by SEM/EDS confirm the hydration progress of ash-slag cements that involve, in the first stage, the reaction of the clinker phases with the formation of a C-S-H phase with a high C/S ratio. After 7 days of hardening, the microscopic observation of hydrates indicates the hydration process of the granulated blast furnace slag, with the formation of a C-S-H phase with a low C/S ratio, with a large amount of aluminium and magnesium substitutions [Fig. 11 p. 1]. In the next stage, the observation of the progress of hydration after 28 days had showed the formation of a C-S-H phase with a low C/S ratio and morphology different from that of the slag hydration products, which is a result of the pozzolanic activity of the silica fly ash. Such SEM/EDS results may justify the beneficial effect of ash-slag cements on the durability properties. The variation in the forms of the C-S-H phase indicates a synergistic effect of the interaction of the individual principal components, that influences the favourable development of the properties of cement composites.

5. Conclusions

Cements with the addition of granulated blast furnace slag show a shorter setting time and a higher strength gain, compared to mixtures in which fly ash was used. This phenomenon is proportional to the level of replacement of CEM I cement by both, addition of one or more non-clinker main components. The strength results obtained, are related to the high activity of the supplementary cementitious materials used, in particular the selection of the optimum ash/slag ratio.

Based on the tests performed on the mortars made of the investigated cements, it can be concluded that the best results were obtained in the case of the mixtures, in which the CEM I cement was replaced by granulated blast furnace slag, at the levels of 50 and 70%. Flexural strength is noteworthy since in both cases, after 90 days, the results exceeded the values for the reference cement by 8% and 14%. This is a premise for the possibility of reducing the

5. Podsumowanie

Cementy z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego wykazują krótszy czas wiązania oraz większą szybkość narastania wytrzymałości, w porównaniu z mieszankami, w których zastosowano popiół lotny. Zjawisko to jest proporcjonalne do poziomu zastąpienia cementu CEM I przez jeden jak i drugi, nieklinkierowy składnik główny. Uzyskane wytrzymałości związane są z dużą aktywnością zastosowanych dodatków mineralnych, w szczególności dotyczy to dobrania korzystnego udziału popiołu, w stosunku do żużla.

W oparciu o wyniki badań przeprowadzonych na zaprawach przygotowanych cementów, można stwierdzić, że najlepsze wyniki uzyskano w przypadku mieszanki, w których cement CEM I zastąpiono granulowanym żużlem wielkopieczowym, w ilości 50 i 70%. Zwraca także uwagę wytrzymałość na zginanie, która w obu przypadkach po 90 dniach zapewniła wyniki przewyższające cement wzorcowy, odpowiednio o 8 i 14%. Jest to przesłanka o możliwości zmniejszenia stosowanego zbrojenia, w przypadku zastosowania tych cementów. W przypadku cementów trójskładnikowych najlepsze wyniki uzyskano w przypadku zawierającym mieszaninę 20% popiołu i 50% żużla. W tym przypadku, jak i cementu zawierającego 70% żużla, stwierdzono największą szybkość narastania wytrzymałości, w okresie 90 dni. Przeprowadzone badania wykazały, że szybkość wzrostu wytrzymałości jest znacznie większa, w przypadku zastosowania w mieszance również granulowanego żużla wielkopieczowego. Uzyskano wówczas klasy wytrzymałości cementów 32,5 oraz 42,5.

Wyniki badań wykazują, iż cementy te można stosować w betonowych konstrukcjach masywnych, jak również w technologii betonów samozagęszczalnych (37, 38). Innym kierunkiem zastosowania są również mieszaniny uszczelniające w pracach geoinżynierskich, które przeznaczone są do wykonywania umocnień i uszczelniania podłoża gruntowego (39). Proponowana technologia produkcji cementów CEM V oraz CEM VI, oprócz korzystnych zmian właściwości, powoduje znaczne zmniejszenie zużycia energii potrzebnej do ich produkcji tych cementów. Ta technologia sprowadza się bowiem jedynie, do mieszania kilku składników tych cementów.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry. Springer Dodrecht, 2014.
2. J. Deja et al., Beton. Technologie i metody badań. SPC, Kraków, 2020.
3. L. Czarnecki, W. Kurdowski, Tendencje kształtujące przyszłość betonu, Materiały Konferencyjne Dni Betonu 2006, Wisła, 47- 64 (2006).
4. M.I. Khan, C.J. Lynsdale, Strength, permeability, and carbonation of high performance concrete. *Cem. Concr. Res.* **32**, 123-131 (2002).
5. T. Baran, A. Garbacik, M. Ostrowski, H. Radelczuk, Rozwiązania produkcji klinkieru portlandzkiego o małej emisji CO₂. Materiały konferencyjne Dni Betonu 2016, Wisła, 439-448 (2016).
6. www.polskicement.pl (accessed 22.10.2022).

amount of reinforcement, when this kinds of cements, are used. Referring to the ternary cements, the best results were obtained for the cement containing the mixture of 20% ash and 50% slag. In this case, as well as in the cement containing 70% of slag, the highest strength development dynamics, over a period of 90 days, were also found. Research conducted has shown that the strength development is much greater when granulated blast furnace slag is also used, in the mixture. Cement strength classes of 32.5 and 42.5 were obtained.

The results indicate that these cements can be used in solid concrete structures, as well as in the self-compacting concrete technology (37, 38). Another direction of the application is sealing mixtures for use in geoenvironmental works, which are designed to perform soil reinforcement and sealing (39). The proposed technology for the production of CEM V and CEM VI cements, in addition to the beneficial changes in the properties, results in a significant reduction in the energy required to produce these cements. This technology is due to only that it applies only to mixing the cement components.

7. Cementing the European Green Deal. Reaching climate neutrality along the cement and concrete value chain by 2050. Cembureau (2020).
8. T. Baran, The use of waste and industrial by-products and possibilities of reducing CO₂ emission in the cement industry – industrial trials. *Cem. Wapno Beton* **26**(3), 169-184 (2021). <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.3.1>
9. J. Lizarazo-Marriagaa, P. Claisseb, E. Ganjian, Effect of steel slag and Portland Cement in the rate of hydration and strength of blast furnace slag pastes, *J. Mater. Civ. Eng.* **23**(2) 153-160 (2011).
10. Z. Giergiczny, A. Garbacik, Efekt synergii dodatków mineralnych w składzie cementów wieloskładnikowych. In: *Reologia w technologii betonu. XII Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cement – właściwości i zastosowanie”*, Gliwice 2010, 5-23 (2010).
11. S. Chłędzyński, A. Garbacik, *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie*. SPC, Kraków 2008.
12. T. Baran, W. Drożdż, P. Pichniarczyk, The use of fly ash in cement and concrete manufacture *Cem. Wapno Beton* **17**(1) 50-56 (2012).
13. T. Baran, P. Pichniarczyk, M. Gawlicki, Properties of fly ashes from co-combustion of hard coal and secondary fuel. *Cem. Wapno Beton* **20**(5) 284-294 (2015).
14. M. Ostrowski, P. Pichniarczyk, G. Kądziaławski, Ecological and technological effects of using concretes with low Portland clinker, *MATEC Web Conf. MATBUD 2020 - Scientific-Technical Conference* **9**, 322 (2020).
15. M. Wieczorek, P. Pichniarczyk, Wpływ zmiennego stosunku popiołu lotnego krzemionkowego do granulowanego żużla wielkopieczowego na właściwości cementu, *Materiały konferencyjne Dni Betonu 2021, Wisła 2021*, 683-696 (2021).
16. PN-EN 197-1 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
17. PN-EN 197-5 Cement - Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI.
18. Ch. Mueller, K. Severins, B. Hauer, New findings concerning the performance of cement containing limestone, granulated blast furnace slag and fly ash as main constituents *Cem. Int.* **3/2010** - Part 1 81-86, **4/2010** Part 2 83-93 (2010).
19. J. Kuterańska, A. Król, New types of low-carbon cements with reduced Portland clinker content as a result of ecological actions of cement industry towards sustainable development. *Econ. Env. Stud.* **16**(3), 403-419 (2016).
20. B. Środa, Nowa norma 197-5 krokiem w kierunku dekarbonizacji. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, **2/2021**, 72-76 (2021).
21. Z. Giergiczny, A. Garbacik, Properties of cements with calcareous fly ash addition, *Cem. Wapno Beton* **17**(2), 217-224 (2012).
22. M. Ostrowski, M. Gawlicki, Aktywność wapiennych popiołów lotnych z elektrowni „Bełchatów” jako składnika cementów powszechnego użytku. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* **5/2012**, 66-75 (2012).
23. Z. Giergiczny, K. Synowiec, A. Żak, Ocena przydatności popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego dodatku mineralnego do betonu. *Road. Bridge.* **12**(1), 83-97 (2013).
24. P. Stępień, Wpływ dodatku gezy na proces hydratacji cementów, *Materiały konferencyjne Dni Betonu 2014, Wisła* (2014).
25. P. Lis, Wpływ metakaolinitu na proces hydratacji cementu. *Konferencja Dni Betonu 2012. Materiały konferencyjne Dni Betonu 2012, Wisła* (2012).
26. E. Tkaczewska, J. Małolepszy, Właściwości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych, *Cem. Wapno Beton* **14**(3), 148-153 (2009).
27. E. Tkaczewska, *The properties of glass in siliceous fly ash*. Praca doktorska, AGH Kraków 2007
28. S. Slanička, The influence of fly ash fineness on the strength of concrete. *Cem. Concr. Res.* **21**(2-3), 285-296 (1991).
29. J. Monzo, J. Paya, E. Peris-Mora, A preliminary study of fly ash granulometric influence on mortar strength. *Cem. Concr. Res.* **24**(4) 791-796 (1994).
30. K. Erdođdu, P. Türker, Effects of fly ash particle size on strength of Portland cement fly ash mortars, *Cement Concr. Res.* **28**(9) (1998) 1217-1222.
31. M. Oleśkow, Wpływ uziarnienia granulowanego żużla wielkopieczowego na hydratację cementu hutniczego i jego właściwości. *Materiały konferencyjne. Konferencja Dni Betonu 2018, Wisła*, 651-664 (2018).
32. E. Nowak, E. Pałka, M. Płocica, W. Stanoch, A. Szelięga, *Procesy mielania i młyny w przemyśle cementowym, tom I – Procesy i urządzenia*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych **26**, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole 1999
33. PN-EN 196-1:2016 Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
34. PN-EN 196-3:2016 Metody badania cementu - Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.
35. J. Dyczek, *Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika*. **42** Kraków (1979).
36. P. Walczak, P. Szymański, J. Małolepszy, Wpływ składu chemicznego (CaO/SiO₂) autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK) na jego właściwości, *Materiały Konferencyjne Dni Betonu 2012, Wisła* (2012).
37. W. Kiernożycki, *Betonowe konstrukcje masywne*. Polski Cement. Kraków 2003.
38. K. Furtak, J. Śliwiński, *Materiały budowlane w mostownictwie*. WKŁ, Warszawa 2004.
39. S. Stryczek, A. Złotkowski, *Badania reologiczne zaczynów uszczelniających na osnowie cementu portlandzkiego i wybranych dodatków mineralnych*, Fundacja Wiertnictwo-Nafta-Gaz, Kraków 2022.