

Wpływ gezy wapiennej na proces hydratacji alitu

The impact of calcareous gaize on alite hydration process

1. Wstęp

W Polsce cementy zawierające dodatki mineralne stanowią ponad połowę ogółu cementów na rynku (1). Są to głównie cementy z grup CEM II oraz CEM III, zgodnie z normą PN-EN 197-1 zawierające dodatki w ilościach od 6% do 95% masy cementu. Powszechność ich stosowania wynika z kilku powodów: umożliwiają zmniejszenie udziału klinkieru w cemencie, a tym samym emisję CO₂ oraz koszt wytwarzania cementu, korzystnie zmieniają mikrostrukturę stwardniałego zaczynu cementowego, jak również umożliwiają wykorzystanie ubocznych produktów innych gałęzi przemysłu, co ma pozytywny wpływ na środowisko naturalne.

Prognoza rozwoju rynku cementowego na najbliższe lata przewiduje systematyczny wzrost sprzedaży, a więc także produkcji cementu, co pociąga za sobą konieczność zapewnienia odpowiedniej ilości dodatków mineralnych (1). Na całym świecie ważnym zagadnieniem staje się poszukiwanie nowych materiałów, dostępnych lokalnie, mogących stanowić dodatek mineralny do produkcji cementu. Jako dodatki stosowane są między innymi: prażone gliny, popioły z łusek ryżowych, popioły z palenisk fluidalnych lub poddane obróbce cieplnej łupki bitumiczne (2-8).

Jednym z interesujących dodatków mineralnych do produkcji cementów może być geza wapienna, występująca w Polsce w znacznych ilościach. Jej udokumentowane złoża znajdują się również we Francji oraz w Belgii (9). Jest ona skałą osadową pochodzenia morskiego, zawierającą kalcyt oraz krzemionkę pochodzenia organicznego (10). W Polsce złoża gezy kredowej znajdują się w północno-wschodnim obrzeżu Gór Świętokrzyskich, natomiast trzeciorzędowej na Wyżynie Lubelskiej. Jej przydatność jako dodatku mineralnego do cementu potwierdziły badania przeprowadzone w latach siedemdziesiątych XX wieku, w Akademii Górniczo-Hutniczej (10-12). Badania te wykazały dobre właściwości cementu z dodatkiem gezy, wynoszącym nawet do 45% (10-12). Dodatek gezy zwiększa między innymi odporność zapraw na agresję siarczanową, co prawdopodobnie jest związane z obecnością w gezie drobnoziarnistej, aktywnej chemicznie

1. Introduction

Cements containing mineral additives are over a half of commercial cements sold in Poland (1). These are mainly CEM II and CEM III cements in accordance with PN-EN 197-1 standard, containing 5-95% of constituents other than Portland clinker. Their universality is caused by several factors: they modify hardened cement matrix favourably, allow to utilize industrial by-products, is lowering clinker content, thus decreasing CO₂ emissions and allow to obtain relevant economic profits for cement manufacturers.

Forecast for the coming years for cement industry (1) shows systematic growth of production, which in turn requires suitable amount of mineral additives. Aside from technical and quality requirements, transportation cost is a factor that could decide about applicability of additives. Scientists worldwide are concentrated on developing new materials, available or produced locally, that might be used as a new mineral additive for ordinary portland cement. Due to their research, additives such as calcined clays (2-4), rice husk ash (5-6), fly ashes from fluidized bed combustion (7) or calcined oil shale (8) are applied.

One of the materials of interest could be calcareous gaize, a rock present in large quantities in Poland. Its documented deposits are also located in France and Belgium (9). Gaize is a sedimentary rock of marine origin, incorporating calcite and silica of organic origin (10). Polish gaize deposits are located in north-eastern part of Świętokrzyskie Mountains (the Cretaceous) and Lubelskie Uplands (the Tertiary). Its applicability as a cement constituent has been researched in 1970's by the AGH University of Science and Technology in Krakow. Authors (9-12) stated, that calcareous gaize addition to Portland cement causes increase in compressive strength [up to 45% of clinker mass substituted], increased resistance to sulphate attack in comparison with reference cements. Such positive influence is caused directly by the chemical composition and physical properties. Easily grindable gaize introduces finely dispersed calcite, which reacts with cement constituents from the first hours of hydration. Additionally gaize contains 15% by mass of silica with pozzolanic properties (13-14).

krzemionki. Korzystny wpływ gezy na proces produkcji cementu ma również jej dobra mielność, umożliwiającą uzyskiwanie dużych powierzchni właściwych (13-14).

W literaturze brak jest prac opisujących wpływ gezy na proces hydratacji poszczególnych faz klinkieru portlandzkiego. Znaleźć można natomiast prace omawiające wpływ węglanu wapnia (15-39) oraz aktywnej krzemionki (46) na proces hydratacji faz klinkierowych. Wykazano korzystny wpływ kalcytu na przyspieszenie hydratacji alitu, co wyjaśnia się jego zarodkującym działaniem na proces powstawania C-S-H (39). W pracach tych opisuje się także między innymi korzystny wpływ kalcytu na zmniejszenie skurczu zapraw, spadek porowatości oraz poprawę ich odporności na korozję chemiczną (15,16,19,21). Badania wykazują także korzystny wpływ kalcytu na mikrostrukturę stwardniałego zaczynu. Jest to związane z reaktywnością kalcytu, szczególnie w stosunku do jonów glinianowych oraz jego rolą wypełniacza, wprowadzającego do zaczynu drobne cząstki (15,25-35). Jak wiadomo CaCO_3 reaguje z uwodnionymi glinianami wapniowymi, szczególnie w przypadku cementów bogatych w C_3A , w wyniku czego powstają uwodnione węglanogliniany (29, 30, 32, 34). Brak natomiast jednoznacznych poglądów na temat trwałości tych faz w roztworach zawierających jony siarczanowe. Pöllmann i in. opublikowali szereg prac poświęconych zagadnieniu roztworów stałych w przypadku uwodnionych glinianów wapnia, zawierających jony SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- (34,44,45). W badaniach dotyczących reaktywności kalcytu wykazano większą aktywność kalcytu pochodzącego z wapieni ze starszych okresów geologicznych (20).

Wpływ aktywnej krzemionki na proces hydratacji alitu został szczegółowo opisany przez Nocuń-Wczelik (46). Autorka wskazuje na różnice morfologii powstałych produktów hydratacji w przypadku dodatku pyłu krzemionkowego. W miejsce dużych, heksagonalnych kryształów portlandytu tworzą się bardzo drobne rozproszone kryształy, lub formy bezpostaciowe. W początkowych okresach hydratacji stwierdzono także wzrost zawartości wodorotlenku wapnia co przypisuje się efektowi zarodkowania heterogenicznego aktywnej krzemionki powodującego przyspieszenie hydratacji faz klinkierowych (46). Powstająca jako produkt reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z krzemionką faza C-S-H ma mniejszy stosunek C/S w porównaniu z powstającą w reakcji alitu z wodą.

Autorom nie udało się znaleźć w literaturze prac poświęconych wpływowi gezy na poszczególne fazy klinkieru portlandzkiego. W związku z tym przeprowadzono badania wpływu dodatku gezy na hydratację alitu.

2. Materiały i metody

Alit otrzymano prażąc węglan wapnia i żel krzemionkowy w 1450°C przez 6 godzin, z odpowiednimi dodatkami wodorotlenku magnezu, oraz wodorotlenku glinu. Wszystkie składniki były odczynnikami cz.d.a. Prażenie powtarzano trzykrotnie, aż do zaniku refleksów CaO na dyfraktogramach. W tabelicy 1 podano składy chemiczne alitu oraz pozostałych materiałów. W badaniach stosowano gips w postaci odczynnika chemicznego cz.d.a.

There have been only few papers on the influence of calcareous gaize on the mechanism of hydration of particular clinker phases. However, there have been a significant number of papers focused on calcite (15-39) and active silica (46) influence on cement, or clinker phases hydration process. Positive influence of calcite on rate of hydration of alite was shown (39). The main reason for increased rate of hydration of alite is heterogenic nucleation of the latter on fine grains of calcite. Authors (15, 16, 19, 21) indicate positive influence of calcite on decreasing the shrinkage of mortars, increase the total volume of hydrated phases, porosity decrease and increased chemical corrosion resistance. Authors (15, 25-35) perceive calcite as a reactive constituent and a filler introducing fine grains to the system. Calcite is not only an inert filler, it is reacting with clinker phases hydration. CaCO_3 reacts with tricalcium aluminate, especially in the case of C_3A -rich cements. It results in formation of carboaluminates (29, 30, 32, 34). There is a lack of consent about the stability of such phases in the presence of sulphates. However, greater stability of carboaluminate in respect to monosulfate has been confirmed. There is a number of papers concerning the solid solutions of carboaluminate phases incorporating SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- ions. The conditions of their stability and mutual mixing proportions are stated (28,30,32,43). Investigations shown, that calcite originating from older geological periods exhibit better reactivity comparing to those of the later origin (20).

Effects of active silica on alite hydration process is described in detail by Nocuń-Wczelik (46). Author indicates the difference in hydration of alite in the presence of active silica fume. In place of large hexagonal crystals, portlandite forms very small, dispersed crystals or amorphous forms. Thermogravimetry in the early stages of hydration, showed an increase in calcium hydroxide content which is attributed to the action of the silica particles as nucleation sites. Active silica by binding calcium ions and as the effect of nucleation, accelerates the process of hydration of cement phases (46). The resulting C-S-H phase has a lower C/S ratio as compared to the one formed by reaction of alite with water.

The authors did not find the papers on the influence of gaize on clinker phases so far. It was a reason that, alite hydration with the addition of gaize has been investigated in the paper.

2. Materials and methods

Calcium carbonate, silica gel, magnesium and alumina hydroxide of analytical grade were used for synthesis. Alite was obtained by mixing CaCO_3 and SiO_2 in 3:1 proportions, along with the addition of alumina and magnesium hydroxide. The pellets were formed and placed in a furnace for 6 hours at the temperature of 1450°C . After cooling down, the specimens were ground and sintered again in the same conditions. The process was repeated 3 times, after which there was no free lime detectable on the XRD pattern. Table 1 presents chemical composition of alite and the composition of other raw materials used in the research.

Four series of specimens containing different gypsum and gaize proportions have been prepared to examine the influence of gaize

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION OF MATERIALS, % BY MASS.

Składnik / Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	L.O.I.
Alit / Alite	23,84	1,52	n.d.	72,43	1,91	n.d.	n.d.	n.d.
Geza / Gaize	35,82	0,92	0,37	32,04	0,27	0,13	0,07	30,19
Gips / Gypsum	n.d.	n.d.	n.d.	32,81	n.d.	46,58	n.d.	20,94

n.d. – nie oznaczano / not determined

W celu wyjaśnienia wpływu gezy na proces hydratacji alitu przygotowano 4 mieszaniny zawierające różny dodatek gezy oraz gipsu. Próbką odniesienia był alit bez dodatków. Składy mieszanin, zaplanowano tak, by odwzorowywały proporcje poszczególnych składników w cementach przemysłowych [tablica 2]. Badania przeprowadzono na zaczynach z wodą destylowaną, przy stałym współczynniku w/s = 0,6. Alit do doświadczeń został rozdrobniony w młynku agatowym do powierzchni 300 m²/kg według Blaine'a. Powierzchnia właściwa gezy wynosiła 450 m²/kg, natomiast gipsu 420 m²/kg.

Hydratację prowadzono w temperaturze 20°C. Zaczyny umieszczano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Przez pierwszą dobę pojemniki obracały się na mieszadle rolkowym, aby zapobiec segregacji składników. Badania przeprowadzono po 2, 7 i 28 dniach hydratacji. Proces hydratacji przerywano umieszczając próbkę w suszarce próżniowej, kontrolując zmianę masy. Czas przetrzymywania próbek w suszarce wynosił około 40 godzin, po tym czasie próbka nie wykazywała istotnych zmian masy. próbki wyjęte z suszarki rozdrabniano w młynku agatowym, do rozmiaru ziaren poniżej 63 μm. Skład fazowy oznaczano rentgenograficznie za pomocą dyfraktometru Philips X'Pert Pro. Zawartość Ca(OH)₂ oznaczono termogravimetrycznie w aparacie Netzsch Jupiter STA 449. próbki zaczynu ogrzewano do 700°C, ze stałą szybkością 10°C/min, w atmosferze powietrza. Ciepło hydratacji oznaczano za pomocą przewodzącego mikrokalorymetru różnicowego BRM, w temperaturze 25°C, przy stosunku wodno-spoiwowym 0,6. Badania konduktometryczne wykonano przy użyciu wielofunkcyjnego miernika Elmetron CX-731, z czujnikami konduktometrycznymi Hydromet CD-2. Stosunek wody do składników stałych wynosił 1:50. Badanie przeprowadzono w temperaturze 25±0,1°C.

3. Wyniki badań

Wyniki badań rentgenograficznych zaczynów: wzorcowego oraz z 10 i 20% dodatkiem gezy po 2, 7 i 28 dniach hydratacji, pokazano na rysunku 1

Dyfraktogramy obrazują przyspieszający wpływ dodatku gezy na proces hydratacji alitu. Zakres kątowy 31°-35° 2θ przedstawia refleksy pochodzące od alitu oraz refleks pochodzący od portlandytu. Z porównania względnych intensywności refleksu alitu [34,5° 2θ] oraz portlandytu widać, że refleks alitu zanika

on the process of alite hydration. Alite were used as reference samples. The compositions of examined binders are shown in Table 2. The examinations were conducted on pastes. Distilled water has been used. Prior to conducting the experiment, alite was ground in agate mill to a specific surface of 3000 cm²/g, in accordance with Blaine method. Specific surface area of gaize was 4500 cm²/g and gypsum was 4200 cm²/g. Pastes were prepared with the constant water/binder ratio of =0.6. These proportions allowed to obtain proper consistency for hand homogenization of pastes. Hydration was carried out at 20°C. Pastes were placed in sealed polyethylene containers until examination. For the first 24 hours containers were placed on rollers to prevent segregation. The examinations were carried after 1, 2, 7 and 28 days of hydration. The hydration was stopped by placing the specimen in a vacuum dryer, controlling weight loss. After hydration has been stopped, the material was ground in agate mortar to grain size smaller than 63μm. Phase composition was determined by XRD diffraction with Philips X'Pert Pro using Cu [λ=1.54Å] lamp. For DTA Netzsch Jupiter STA 449 was used. The sample [ca. 50 mg] was heated from 20-700°C with constant heating ratio of 10°C/min, using air atmosphere. Microcalorimetry was done with BRM differential conducting microcalorimeter. Conductometric analysis was carried out with Elmetron CX-731, a multimeter with Hydromet CD-2 conductometric sensors. Water/solid ratio was 1:50. Measurements were conducted at 25±0.1°C.

3. Results

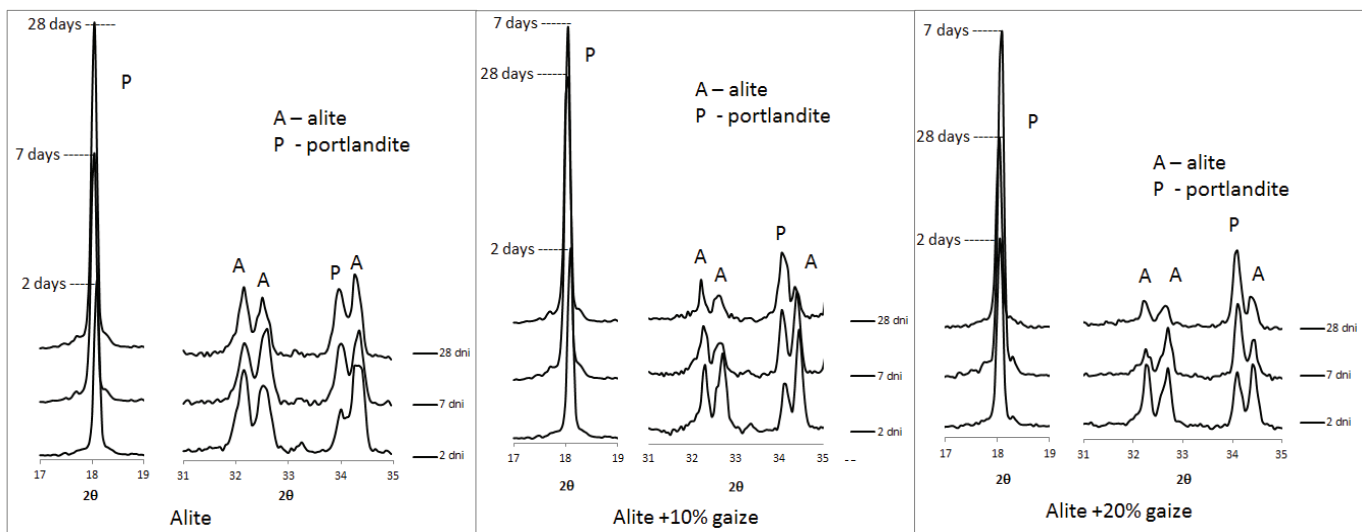
XRD patterns of reference paste and pastes containing 10% and 20% gaize replacing alite after 2, 7 and 28 days of hydration are presented in Fig. 1. Results illustrates accelerating effect of

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY ZACZYNÓW, % MAS.

SAMPLE COMPOSITION, % BY MASS.

Zaczyn Paste	Alit Alite	Gips Gypsum	Geza Gaize
1	100	-	-
2	90	-	10
3	80	-	20
4	90	10	-
5	90	5	5



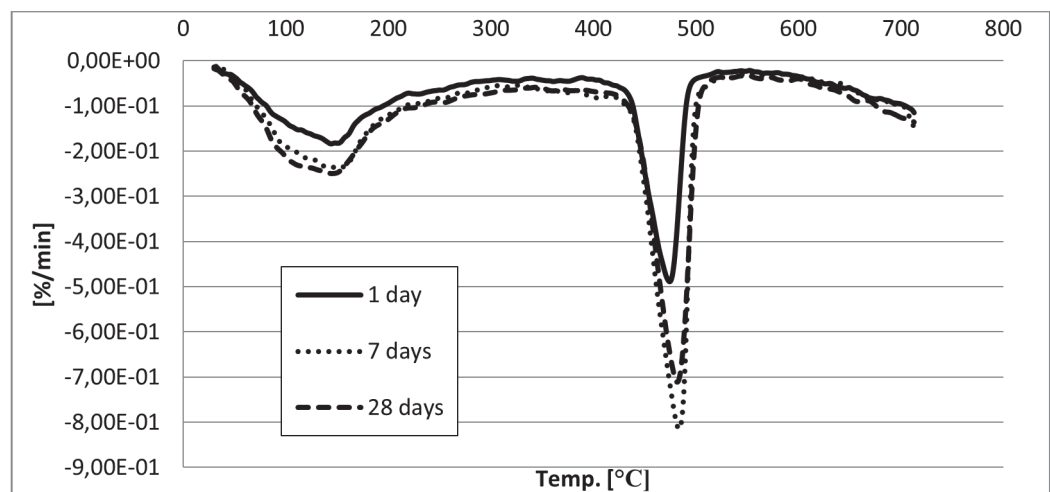
Rys. 1. Dyfraktogramy zaczynów ze spoiw 1, 2 i 3
 Fig. 1. XRD patterns of pastes of binder 1, 2 and 3

najwyższej w przypadku próbek zawierającej największą ilość gezy. Na podstawie intensywności refleksów obliczono zmiany stopnia przereagowania alitu, które przedstawiono w tablicy 3. Za próbki odniesienia posłużyły próbki po 2 dniach hydratacji.

Próbka zawierająca 20% dodatek gezy po 28 dniach dojrzewania wykazuje największy stopień przereagowania. Na rysunku 1 przedstawiono również zmianę intensywności refleksu portlandytu [$2\theta = 18,0^\circ$], którego intensywność wzrasta w całym okresie hydratacji dla próbki referencyjnej. W przypadku próbek zawierających dodatek gezy intensywność tego refleksu zwiększa się w początkowym okresie hydratacji a następnie ulega zmniejszeniu. Zmniejszenie to jest proporcjonalne do ilości wprowadzonej gezy i jest konsekwencją zachodzącej reakcji pucolanowej, w której część wodorotlenku wapnia reaguje z aktywną krzemionką z gezy.

W celu dokładniejszego określenia zmian zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zaczyny zbadano za pomocą analizy termicznej. Krzywe DTG przedstawiono na rysunku 2.

Ilość wodorotlenku wapnia pomiędzy 1 a 7 dniem hydratacji zwiększa się, by następnie się zmniejszyć. W zakresie temperatur od 50°C do 250°C zachodzą zmiany związane z zawartością w próbce wody nieodparowywalnej. Im dłuższy czas dojrzewania tym większa zawartość wody związanej chemicznie, co odpowiada większej ilości fazy C-S-H.



Rys. 2. DTA zaczynów ze spoiwa 3 [80% alit + 20% geza]
 Fig. 2. DTA curves for pastes of binder 3 [80% alite + 20% geaze]

Tablica 3 / Table 3

WZGLĘDNA INTENSYWNOŚĆ REFLEKSU ALITU W PRÓBKACH 1, 2 i 3.
 THE RELATIVE INTENSITY OF THE ALITE PEAK IN SAMPLES 1, 2 AND 3.

Zaczyn Paste	Alit Alite	Alit + 10% Geza Alite +10%Gaize	Alit + 20% Geza Alite +20%Gaize
2 days / 2dni	100	100	100
7 days / 7 dni	87	85	67
28 days / 28 dni	75	61	54

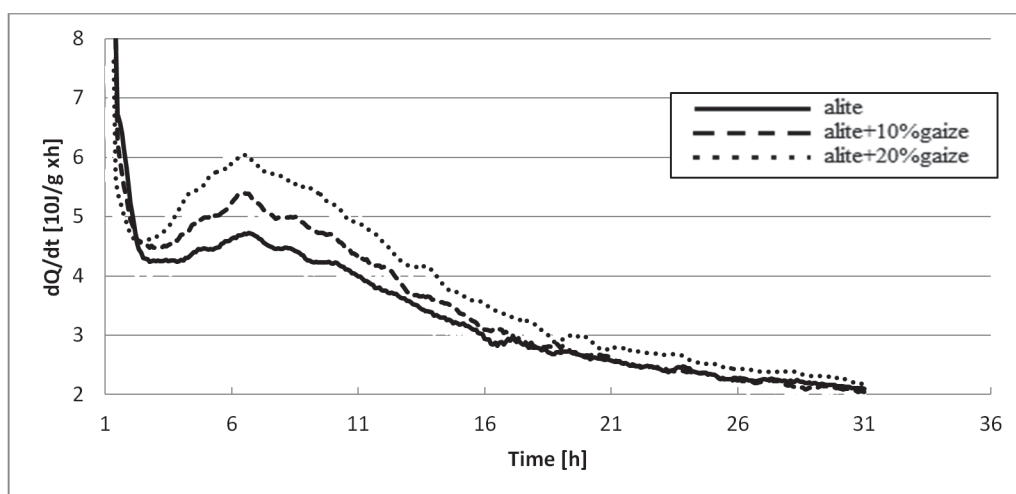
geaze on alite hydration. Peaks of alite and portlandite within the range $31^\circ-35^\circ 2\theta$ are presented. Comparison of peak intensities for alite [$34,5^\circ 2\theta$] and portlandite shows that alite peak intensity decreases in time proportionally to the amount of geaze within the paste. On the basis of peaks intensity the relative intensities were calculated for investigated pastes. It is presented in Table 3. Intensity of alite peaks in samples hydrating for 2 days were

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych zaczynów alitowych z dodatkami zestawiono na rysunkach 4-6. Wartości całkowitego ciepła hydratacji poszczególnych spoiw po 72 godzinach hydratacji wyrażone w J/g spoiwa przedstawiono w tabelicy 4.

Wyniki przedstawione na rys. 4 w postaci krzywych szybkości wydzielania ciepła wskazują na wpływ gezy na hydratację alitu. Dodatek gezy w ilości 10 i 20% przyspiesza proces hydratacji czego wynikiem jest zwiększone wydzielanie ciepła. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku zwiększa się ilość sumarycznie wydzielonego ciepła pomimo zmniejszania się udziału alitu w spoiwach. Rys. 4 przedstawia wpływ gezy oraz gipsu obecnych jednocześnie w zaczynie na szybkość wydzielania ciepła. W próbce z dodatkiem samego gipsu wyraźnie skraca się okres indukcji, po czym następuje gwałtowne przyspieszenie reakcji. Maksimum szybkości wydzielanego ciepła przypada między 5 a 10 godziną hydratacji i przewyższa szybkość wydzielania ciepła zaczynu z gezą. Całkowita ilość ciepła uzyskana dla zaczynu z dodatkiem gipsu jest o 8% większa niż dla próbki z gezą. Podobny przebieg szybkości wydzielania ciepła ma miejsce w przypadku spoiwa zawierającego po 5% gezy oraz gipsu. Wprowadzenie gipsu do zaczynu alitowego z gezą powoduje dodatkowe zwiększenie strumienia wydzielonego ciepła. Synergia oddziaływania składników sprawia, że ciepło hydratacji zaczynu z gezą i gipsem zwiększa się o 15% w stosunku do zaczynu z samą gezą.

Na rysunku 6 porównano wpływ węgla wapnia oraz gezy na hydratację alitu. Po zakończeniu okresu indukcji [około 2 godziny] szybkość wydzielania ciepła przez zaczyn z gezą jest większa niż szybkość wydzielania ciepła przez zaczyn z kalcytem. Po ok. 12 godzinach sytuacja ulega odwróceniu. Całkowite ciepło hydratacji próbki zawierającej węgiel wapnia po 72 godzinach hydratacji wynosiło 273 J/g, co stanowi 131% ilości ciepła wydzielonego przez zaczyn zawierający 20% gezy.

Na rys. 7 przedstawiono krzywe konduktometryczne hydratacji alitu z gezą oraz z gezą i gipsem. Po około 10 godzinach na krzywej konduktometrycznej alitu występuje charakterystyczne załamanie związane z krystalizacją wodorotlenku wapnia z przesyconego roztworu. Konsekwencją tego jest spadek przewodnictwa. Wprowadzenie zarówno 10% gezy jak również mieszaniny 5% gezy i 5% gipsu powoduje zmianę w przebiegu zmian przewodności zawiesin. W pierwszych godzinach badania próbki zawierające dodatki mineralne wykazują wyższą wartość przewodnictwa względem próbki referencyjnej. Jest to związane większą ilością jonów obecnych w roztworze wynikającą z intensyfikacji procesu hydratacji alitu oraz rozpuszczalnością gipsu. W przypadku spoiw z dodatkami po



Rys. 3. Krzywe mikrokalorymetryczne zaczynów ze spoiw 1, 2 i 3

Fig. 3. Heat evolution curves of pastes of binders 1, 2, and 3

assumed to be the reference values [100%]. Sample containing 20% of gaize exhibited the highest degree of hydration. Changes in intensity of portlandite peak at $2\Theta = 18.0^\circ$ are also presented in Fig. 1. For reference sample its intensity is increasing throughout a whole period of hydration. In case of gaize bearing samples, peak intensity is increasing between 2 and 7 days. Then it decreases proportionally to amount of gaize in the sample. It is caused by pozzolanic reaction of active silica from gaize and calcium hydroxide resulting from alite hydrolysis.

In order to investigate changes in amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in more detailed way, DTA was performed. DTA curves are presented in Fig. 2. The amount of portlandite increases between 1 and 7 day of hydration. After 28 days of hydration calcium hydroxide is lower than after 7 days. Mass changes connected with non-evaporable water loss is observed in the range of $50\text{-}250^\circ\text{C}$. The older the sample, the higher amount of chemically bound water in the specimen, what corresponds to larger content of C-S-H phase within the paste.

Calorimetric results for pastes containing alite are shown in Figs. 4-6. Cumulative heat after 72 hours of hydration for examined pastes, expressed in J/g of the binder, are shown in Table 4. Heat evolution curves indicate active influence of gaize on the process of alite hydration. Gaize addition of 10 and 20% accelerates heat

Tablica 4 / Table 4

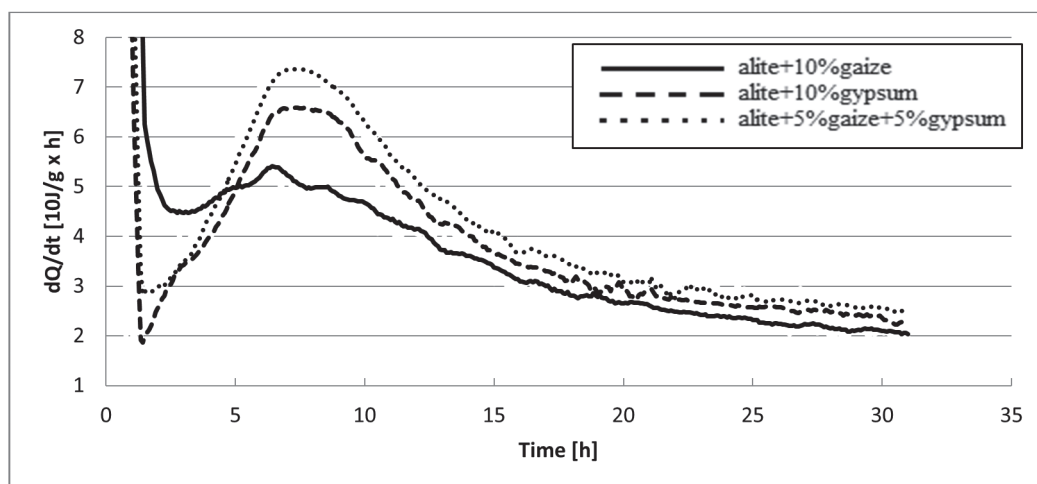
CAŁKOWITE CIEPŁO HYDRATAcji PO 72 GODZINACH
CUMULATIVE HEAT AFTER 72 HOURS OF HYDRATION

Próbka / Sample	Ciepło hydratacji / Heat of hydration, J/g
1	184
2	190
3	207
4	205
5	222

strąceniu wodorotlenku wapnia i ustaleniu stabilnego poziomu przewodnictwa, przewodnictwo roztworów pozostaje na wyższym poziomie niż w przypadku zawiesiny czystego alitu.

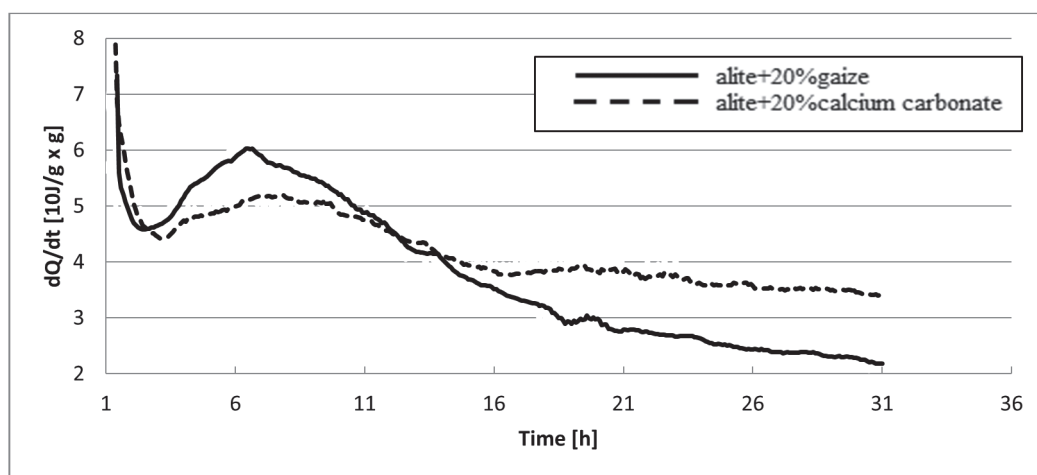
4. Dyskusja i podsumowanie

Wyniki badań XRD, termogravimetrycznych, kalorymetrycznych oraz konduktometrycznych wskazują na silny wpływ gezy na przebieg procesów zachodzących w układzie alit-geza-H₂O. Wyniki badań mikrokalorymetrycznych dowodzą że dodatek gezy w ilościach do 20% powoduje zwiększone wydzielanie ciepła w porównaniu do czystego alitu. Wiąże się to z większym stopniem przereagowania alitu w obecności gezy wynikającym bądź z efektu wypełniacza (22) [dodatkowa przestrzeń dostępna do reakcji, lepsze zdyspergowanie ziaren] lub co bardziej prawdopodobne z obecności drobnych ziaren kalcytu oraz krzemionki służących jako miejsca ułatwionej krystalizacji dla nowo powstającej fazy C-S-H. Swoją udział w zwiększeniu stopnia przereagowania alitu ma obecność w gezie składników o właściwościach pucolanowych. Zawarta w gezie aktywna pucolanowo krzemionka wiąże wodorotlenek wapnia zwiększając ilość fazy C-S-H, na co wskazują wyniki badań XRD oraz DTG. Wprowadzenie do układu kolejnego składnika jakim jest gips powoduje dodatkową intensyfikację zachodzących procesów. Wyraźnie zauważalny jest efekt synergii obu składników. Porównanie gezy z czystym chemicznie węglanem wapnia wskazuje na występowanie różnic. W przypadku gezy hydratacja w pierwszych 12 godzinach cechuje się szybszym wydzielaniem ciepła. Po 12 godzinach szybkość hydratacji alitu z gezą jest wolniejsza w porównaniu z alitem hydratyzującym z kalcytem. Krzywe konduktometryczne pokazują pozytywny wpływ stosowania dodatków na szybkość hydratacji alitu. Obecność dodatku gezy, gipsu lub ich mieszaniny skutkuje wyższym przewodnictwem roztworu względem czystego alitu oraz krótszym czasem potrzebnym do uzyskania tego stężenia. Przeprowadzone badania są potwierdzeniem korzystnego wpływu gezy na proces hydratacji alitu, stanowiąc przesłankę do wykorzystania gezy jako aktywnego dodatku mineralnego do produkcji cementu.



Rys. 4. Krzywe mikrokalorymetryczne zaczynów ze spoiw 2, 4 i 5.

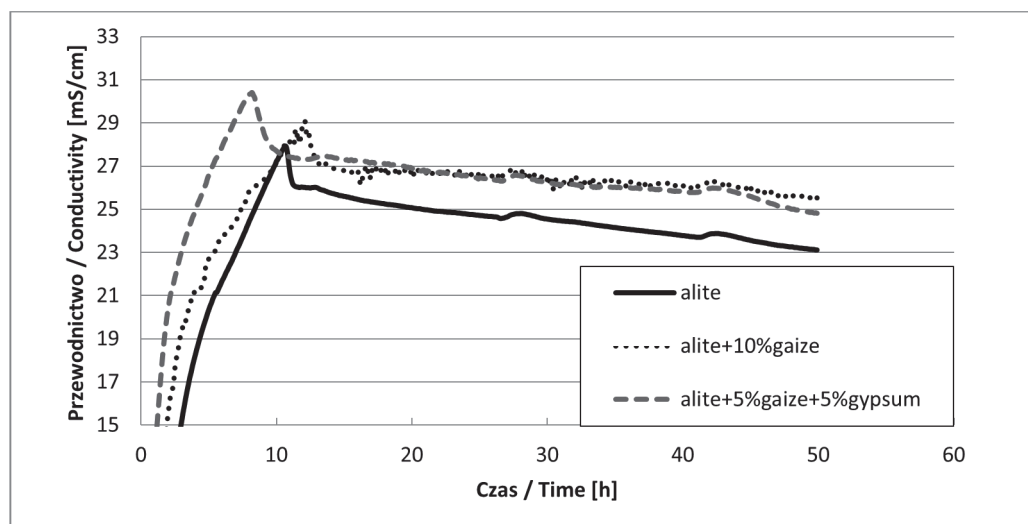
Fig. 4. Heat evolution curves for pastes made of binders 2, 4 and 5.



Rys. 5. Krzywe mikrokalorymetryczne alitu z 20% dodatkiem gezy lub CaCO₃

Fig. 5. Heat evolution curves for alite with 20% of gaize or CaCO₃

evolution process. With the increasing content of gaize, the amount of total heat evolved increases, despite sample dilution. Fig. 5 shows the influence of gypsum and gaize added simultaneously the paste. The constant amount of additive [10% of alite mass replaced by additives], allows to eliminate the dilution effect. Paste containing gypsum clearly shows induction period, with intense reaction acceleration afterwards. Maximum heat is observed between 5 and 10 hours of hydration and exceeds the amount of heat evolved by the sample containing gaize. Total amount of heat evolved is higher by 8% than for sample containing gaize. Adding total amount of 5% of gypsum and 5% gaize causes additional increase of heat evolved. Synergy of two additives results in 222 J/g of the heat evolved, which is 15% higher than for addition of gaize alone. Fig. 6 shows comparison of changes in the reaction rate caused by calcium carbonate and gaize. After the end of the induction period [about 2 hours], there is a significant difference in the heat evolved rates. Heat evolved rate for the sample containing gaize, high during first 12 hours of hydration, successively drops. Heat



Rys. 6. Krzywe konduktometryczne zaczynów ze spoiw 1, 2 i 5

Fig. 6. Conductometric curves of pastes made of binders 1, 2 and 5

5. Podziękowania

Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu Akademii Górniczo-Hutniczej, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, nr: 15.11.160.765.

Literatura / References

1. „Przemysł cementowy w liczbach 2014”, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2014.
2. H. Changling, B. Osbeck, E. Makovicky, „Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects”, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1691-1702, (1995).
3. M. Steenberg, D. Herfort, S.L. Poulsen, “Composite cement based on Portland cement clinker, limestone and calcinated clay”, *Proc. 13th ICCI*, Madryt 2011.
4. M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone”, *Cem. Concr. Res.*, **42**, 1579-1589, (2012).
5. D. Chopra, R. Siddique, “Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash”, *Cem. Concr. Res.*, **130**, 72-80, (2015).
6. R. Ferraro, A. Nanni, “Effect of off-white rice husk ash on strength, porosity, conductivity and corrosion resistance of white concrete”, *Constr. Build. Mater.*, **31**, 220-225 (2012).
7. K. Łaskawiec, J. Małolepszy, G. Zapotoczna-Sytek, “Influence of Fly Ashes Generated at Burning Hard and Brown Coal in Fluidized Boilers on AAC Phase Composition”, *Ceramic Materials*, **63**, 88-92, (2011).
8. M. Smadi, R. Haddad, “The use of oil shale ash in Portland cement concrete”, *Cem. Concr. Comp.*, **1**, 43-50, (2003).
9. F. Clarke “Data of geochemistry”, Washington 1908.
10. K. Wyrwicka, W. Roszczynialski „Ocena przydatności geiz jako aktywnego dodatku przy produkcji cementu”, *Biuletyn Instytutu Geologicznego* 1986.
11. J. Małolepszy, P. Stępień, „The influence of gaize addition on sulphate corrosion of CEM II/A and CEM II/B cements.” *Procedia Eng.* **108**, 270-276, (2015).

of a sample containing calcium carbonate reaches slight maximum between 5 and 10 hour of hydration, dropping afterwards, yet still maintaining high value than sample with gaize addition. Total heat evolution after 72 hours of hydration reached 273 J/g, which represented 131% of heat evolved by the paste with gaize addition.

Results of examinations of hydration rate by conductometry are shown in Fig. 7. After 10 hours of hydration of alite, a characteristic curve breakdown is observed, connected with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supersaturation of the solution in respect to portlandite,

resulting in calcium hydroxide precipitation. Introduction of 10% of gaize delays the effect connected with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitation for about an hour. It is important to notice that in the first period the reaction proceeds faster. Increased reaction rate causes faster alite dissolution and in turn greater final conductivity. Addition of gypsum probably accelerates alite dissolution process. In case of samples containing mineral additives, after precipitation of calcium hydroxide and setting up a new equilibrium within the system, ion conductivity is higher than for a sample of alite alone.

4. Discussion and summary

Results of research have shown that calcareous gaize affects strongly the hydration process of alite. The results of rentgenographic, thermoanalytic and calorimetric investigations show active role of gaize in the processes within the alite-gaize- H_2O system. The results of microcalorimetric examinations show that the addition of 20% of gaize increases the heat of hydration in respect to alite alone. It is connected with a greater degree of hydration of alite caused by the filler effect (22) fine calcite grains were acting as heteronuclei of C-S-H phase. Another factor affecting degree of alite hydration is a presence of gaize, which possess pozzolanic activity. Active silica incorporated in gaize is reacting with calcium hydroxide, increasing the amount of C-S-H phase, what was shown by XRD and DTA examination. Addition of gypsum accelerate the processes. Effect of synergy is clearly visible. Comparison of gaize with chemically pure calcium carbonate shows distinctive differences between the two. Gaize reacts faster and to a greater extent at the beginning of the hydration process. Conductivity curves show positive influence of additives on the rate of alite dissolution. Presence of gaize, gypsum or their mix causes increased solution conductivity, in respect to alite suspension. It suggests higher solubility of alite in the presence of mineral additives.

12. J. Grzymek, W. Roszczynialski, K. Gustaw, „Hydration cements with pozzolanic addition”, Proc. 7th ICCO Paris, France 1980.
13. W. Roszczynialski, P. Stępień, „Calcareous gaize from Ożarów as an active mineral admixture for blended cement”, *Ceramic Materials* **66**, 55-61, (2014).
14. P. Stępień, „Influence of gaize on the hydration of Portland cements” Proc. “Dni Betonu 2014” Wisła 2014.
15. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu” PWN/Polski Cement, Kraków 2010.
16. T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser „The role of calcium carbonate in cement hydration”, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 551-558, (2007).
17. V.L. Banavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar, “Studies of carboaluminate formation in limestone filler blended cements” *Cem. Concr. Res.*, **31**, 853-859, (2001).
18. V. Bilek, P. Mec, L. Zidek, T. Moravec, „Concretes with ternary binders – thinking about frost resistance”, *Cement Wapno Beton*, **82**, 72 – 78, (2015).
19. A. Neville, „Właściwości betonu”, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
20. W. Nocuń-Wczelik, G. Łój, “Effect of finley dispersed limestone additives of different origin on cement hydration kinetics and cement hardening”, Proc. 13th ICCO Madrid, Spain, 2011.
21. B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, „Influence of limestone on the hydration of Portland cements”, *Cem. Concr. Res.*, **38**, 848-860, (2008).
22. K. De Weerd, H. Justnes, B. Lothenbach, “The effect of limestone powder additions on strength and mikrostructure of fly ash blended cement”, Proc. 13th ICCO Madrid, Spain, 2011.
23. I. Messaoudene, R. Jauberthie, A. Rechache, A. Bounechada, “Strength development of ternary blended cement with marble powder and natural pozzolana”, *Cement Wapno Beton*, **82**, 32-37, (2015).
24. B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, “Supplementary cementitious materials”, *Cem. Concr. Res.* **41**, 1244-1256, (2011).
25. G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati, “Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in presence of CaCO₃” *Cem. Concr. Res.*, **30**, 1073-1077, (2000).
26. Y. Zhang, X. Zhang “Research of effect limestone and gypsum on C₃A, C₃S and PC clinkier system”, *Constr. Build. Mater.*, **22**, 1634-1642, (2008).
27. C. Hargis, A. Telesca, P. Monteiro “Calcium sulfoaluminate hydration in the presence of gypsum, calcite and vaterite”, *Cem. Concr. Res.*, **65**, 15-20, (2014).
28. S. Barnett, D. Macphee, E. Lachowski “XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite”, *Cem. Concr. Res.* **32**, 719-730, (2002).
29. T. Matschei, B. Lothenbach, F. Grasser “Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O” *Cem. Concr. Res.*, **37**, 1379-1410, (2007).
30. T. Matschei, B. Lothenbach, F. Grasser “The AFm phase in Portland cement” *Cem. Concr. Res.*, **37**, 118-130, (2007).
31. H. Ghorab, E. Kishar, S. Abou Elfetouh “Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part II: Effect of alite, lime and monocarboaluminate hydrate”, *Cem. Concr. Res.*, **28**, 53-61, (1998).
32. S. Barnett, C. Adam, A. Jackson “An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O and carbonate ettringite Ca₆Al₂(CO₃)₃(OH)₁₂·26H₂O” *Cem. Concr. Res.*, **31**, 13-17, (2001).

Conducted research proves a positive influence of gaize on the process of alite hydration, giving premise to further examination of gaize as an active mineral additive for cement production.

5. Acknowledgements

The work was supported by AGH – University of Science and Technology, Faculty of Material Science and Ceramics, No: 15.11.160.765.

33. M. Beddar, A. Meddah, M. Boubakria, N. Haddad, "A study of the effects of partial replacement of clinker by limestone in the cement manufacture", *Cement Wapno Beton*, **81**, 185-193, (2014).
34. H. Kuzel, H. Pollmann "Hydration of C_3A in the presence of $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$ ", *Cem. Concr. Res.*, **21**, 885-895, (1991).
35. E. Harlson, H. Berman, "Some observations on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates" *Journal of Research of the National Bureau Standards*, **64**, 333-341, (1960).
36. W. Kurdowski "Uwodnione gliniany wapniowe w zaczynie cementowym - przegląd literatury", *Cement Wapno Beton*, **76**, 255-266, (2009).
37. R. Jambor „Influence of $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ on the structure of cement paste" *Proc. 7th ICCS Paris, France 1980*.
38. K. Ingram, K. Duagherty, "Limestone addition to Partland cement. Uptake, chemistry and effect", *Proc. 9th ICCS New Deli (1980)* 180-186.
39. J. Pera, S. Husson "Influence of finely ground limestone on cement hydration" *Cem. Concr. Comp.*, **21**, 99-105, (1999).
40. H. Uchikawa "Influence of pozzolana on the hydration of C_3A " *Proc. 7th ICCS Paris, France 1980*.
41. K. Ogawa, H. Uchikawa, K. Tekamoto „The mechanism of hydration in the system C_3S – pozzolana", *Cem. Concr. Res.*, **10**, 683-696, (1980).
42. D. Menetrier, I. Jawed, J. Skalny "Effect of gypsum on C_3S hydration", *Cem. Concr. Res.* **10** 697-701 , (1980).
43. W. Roszczynialski, P. Stępień, E. Tkaczewska, W. Roszczynialski, „The reliability of pozzolanic activity assessments methods in testing different fly ashes", *Cement Wapno Beton*, **81**, 323-333 (2014).
44. H. Pöllmann, "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- in hydration products of tricalciumaluminate" *Proc. 9th ICCS New Deli 1980*, 363-369.
45. H. Pöllmann, S. Auer, H. Kuzel, R. Wenda, "Solid solution of ettringites: Part II: Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ " *Cem. Concr. Res.*, **23**, 422 (1993).
46. W. Nocuń-Wczelik, "Wpływ niektórych czynników na szybkość reakcji krzemianu trójwapniowego z wodą", praca doktorska AGH, Kraków 1984.