

**Miloš Jerman, Vratislav Tydlitát, Robert Černý\***

Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering,  
Czech Technical University in Prague, Czech Republic

## **Badania kalorymetryczne wpływu plastyfikatora i domieszki napowietrzającej na kinetykę hydratacji cementów wieloskładnikowych z dodatkiem pucolany w formie pyłu ceglanego**

## **Isothermal-calorimetry study of the effect of plasticizer and air-entraining agent on the hydration kinetics of blended cements containing brick powder as a pozzolanic addition**

**Słowa kluczowe:** cement, pył ceglany, plastyfikator, domieszka napowietrzająca, kinetyka hydratacji, kalorymetr izotermiczny

**Keywords:** cement, brick powder, plasticizer, air-entraining agent, hydration kinetics, isothermal calorimetry

### **1. Wprowadzenie**

Właściwości pucolanowe rozdrobnionych materiałów ceramicznych są znane od lat (1, 2), co jest przesłanką do ich potencjalnego zastosowania w charakterze zamienników cementu w kompozytach betonowych (3, 4). Pomimo tego, w ostatnich dekadach badano je znacznie rzadziej niż metakaolin, należący do tej samej grupy kalcynowanych minerałów ilastych.

Przewaga metakaolinu nad innymi rodzajami prażonych minerałów ilastych badanymi w ostatnich latach była uzasadniona najwyższą aktywnością pucolanową materiałów otrzymanych w wyniku kalcynacji minerałów z grupy kaolinitu, w porównaniu do pochodnych na przykład illitu czy montmorillonitu (5, 6). Jednakże, w produkcji betonów metakaolinit nigdy nie stał się alternatywą dla innych zamienników cementu, takich jak granulowany żużel wielkopiecowy czy popiół lotny, pomimo jego korzystnych właściwości. Jedną z przyczyn była wysoka cena tego materiału, który jest droższy od

### **1. Introduction**

Pozzolanic properties of fine-ground ceramics have been known for years (1, 2) which made them prospective candidates for supplementary cementing materials (SCM) in cement-based composites (3, 4). Nevertheless, during the last several decades they were studied much less frequently than metakaolin belonging to the same group of calcined clays, by the scientific community.

The preference of metakaolin to other types of calcined clays adopted by many investigators in the past years had the apparent reason that clays from the kaolinite group presented after calcination the highest pozzolanic activity, as compared for instance with the illite or montmorillonite clay groups (5, 6). However, in the concrete industry metakaolin never became a real alternative to some other SCMs such as ground granulated blast furnace slag or fly ash, despite its favorable properties. One of the reasons was that metakaolin was more expensive than Portland cement although its processing involves lower temperatures and its production cost is significantly lower. This was already pointed out years ago

\*corresponding author, e-mail: [cernyr@fsv.cvut.cz](mailto:cernyr@fsv.cvut.cz)

cementu portlandzkiego, chociaż jego wytwarzanie odbywa się w niższej temperaturze i koszty jego produkcji są znacznie niższe, na co wskazywano już lata temu (7) i niewiele się w tym względzie zmieniło do dzisiaj. Produkcja metakaolinu jest nadal bardzo mała w porównaniu z produkcją cementu portlandzkiego, co winduje w górę cenę metakaolinu (8). Dlatego zwrot w stronę rozdrobnionego materiału ceramicznego w ostatnich latach wynika głównie ze względów ekonomicznych i proekologicznych.

Przemysł ceramiczny generuje na całym świecie ogromne ilości materiałów odpadowych. Wynika to przeważnie z konieczności odrzucania wyrobów uszkodzonych. Znaczna ich ilość kierowana jest na składowiska, ponieważ nie może być użyta powtórnie. Jest ich tak dużo (9-11), że mogą być stosowane jako kruszywo do betonu (12-14), po rozdrobnieniu w kruszarkach szczękowych do żądanej granulacji. Rozdrobnienie do wielkości ziaren porównywalnej z cementem, co jest konieczne w przypadku zastosowania w charakterze zamiennika cementu, jest sposobem bardziej kosztownym niż kruszenie, ale cena takiego produktu (z uwzględnieniem mielenia) jest około dwa razy mniejsza niż cena rynkowa metakaolinu (15) i może jeszcze obniżyć się ze wzrostem podaży. Zmielone odpady ceramiczne są z tego względu coraz częściej poddawane w ostatnich latach badaniom (16-19).

Szybkość hydratacji cementów wieloskładnikowych zawierających pył ceglany jako dodatek pucolanowy nie była w przeszłości często badana. Praca Tydlitát i in. (20) należy do niewielu wyjątków w tym względzie. Wpływ domieszek chemicznych na proces hydratacji tego typu cementów nie był opisywany, jak dotychczas, w dostępnych źródłach.

W prezentowanej pracy autorzy przedstawiają wydzielanie ciepła w kalorymetrze izotermicznym podczas hydratacji spoiw złożonych z cementu portlandzkiego i zmielonej cegły dziurawki wytwarzanej współcześnie. Proces hydratacji badano dla mieszanek spoiwowych zawierających pył ceglany w ilości do 60% masy cementu. Mając na uwadze, że stosowane obecnie kompozyty cementowe zawierają różnego typu domieszki chemiczne które, chociaż w założeniu mają modyfikować pewne specyficzne właściwości materiału, wpływają również w pewien sposób na hydratację, zbadano wpływ plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny na przebieg hydratacji.

## 2. Materiały

Cementy wieloskładnikowe przygotowano w oparciu o cement portlandzki CEM I 42,5 R. Skład chemiczny cementu oznaczony metodą XRF przedstawiono w tablicy 1. Powierzchnia właściwa cementu mierzona metodą Blaine'a wynosiła 336 m<sup>2</sup>/kg. Pył ceglany pochodził z produkcji cegły dziurawki. Ponieważ cegły produkowane współcześnie nie mają dostatecznie gładkich powierzchni, poddaje się je szlifowaniu po zejściu z taśmy produkcyjnej. Powstają przy tym znaczne ilości odpadu, który jest gromadzony na składowiskach, chociaż jego skład chemiczny (tablica 1) i skład ziarnowy ( $d_{50} = 7,5 \mu\text{m}$ , powierzchnia właściwa

(7) but only a little has been changed until now. The production of metakaolin is still much lower as compared to Portland cement which drives the price up (8). Therefore, the attitude to powdered ceramics began to change within the last years, driven mostly by economical and environmental reasons.

The current ceramic industry produces large quantities of waste worldwide. Mostly it originates in discarded materials which are refused for commercial reasons. A substantial part of this scrap is landfilled because it cannot be reused in the plants. This industrial waste is produced continuously in such great amounts (9-11) that it has a good potential for using in the form of aggregates in concrete (12-14) which requires just jaw crushing to a desired granulometry. Grinding to fineness comparable to cement, which is necessary for the application of waste ceramics as a partial replacement of cement in concrete, is a more expensive procedure than crushing but the price of waste ceramics (including its milling) is still about two times lower than the price of metakaolin on common markets (15) and it may still decrease with increasing production amounts. Powdered waste ceramics thus have been investigated with an increasing frequency within the last couple of years (16-19).

The hydration kinetics of blended cements containing brick powder as a pozzolanic addition was studied rarely in the past; the work by Tydlitát et al. (20) belongs to the very few exceptions in that respect. The effect of chemical additives on the hydration processes in this type of blended binders was never reported before in common literature sources.

In this paper, we present an isothermal-calorimetry study of the hydration heat evolution in blended binders composed of Portland cement and waste ceramic powder originating in the contemporary hollow brick production. The hydration processes in the Portland cement-ceramic-water system are analyzed within a wide range of brick powder dosage, up to 60% by mass of Portland cement. Taking into consideration that many currently used cement-based composites contain chemical admixtures of various types which, though supposed to improve their specific properties, may affect the hydration processes in not quite an apparent way, the influence of plasticizer, air-entraining agent and their combination on the hydration kinetics of the cement-ceramic blends is investigated as well.

## 2. Materials and samples

Blended cements were prepared using Portland cement CEM I 42.5 R. The chemical composition of cement as determined by the XRF analysis is shown in Table 1. The specific surface area of cement measured by the Blaine method was 336 m<sup>2</sup>/kg. The applied brick powder was a waste material originating in the hollow brick production. As the current technologies do not make it possible to provide sufficiently smooth and even surfaces, the brick blocks have to be ground after leaving the production line. This grinding generates a significant amount of waste which is mostly landfilled although its composition (Table 1) and granulometry ( $d_{50} = 7.5 \mu\text{m}$ , Blaine specific surface 665 m<sup>2</sup>/kg) makes it a good candidate

Tablica 1 / Table 1

## SKŁAD CHEMICZNY PYŁU CEGLANEGO I CEMENTU

## COMPOSITION OF BRICK POWDER AND CEMENT

	Pył ceglany Brick powder	CEM I 42.5 R
SiO <sub>2</sub>	51.3	18.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	4.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	3.8
CaO	11.5	62.4
MgO	4.5	1.0
K <sub>2</sub> O	3.2	0.76*
Na <sub>2</sub> O	1.3	0.14*
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.8
SO <sub>3</sub>	1.0	2.3

\*wartość średnia w/g danych producenta

\*average content from the cement plant

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD ZACZYNÓW CEMENTOWYCH BADANYCH W PIERWSZYM ETAPIE PRACY

## COMPOSITION OF CEMENT PASTES STUDIED IN THE FIRST PHASE

Składnik Component	Skład/Composition, kg/m <sup>3</sup>				
	AR	AC 10	AC 20	AC 40	AC 60
CEM I 42.5 R	385	347	308	231	154
Pył ceglany Brick powder	0	38	77	154	231
Dynamon SX 14	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
Mapeplast PT 1	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Woda/Water	124	124	124	124	124

w/g Blaine'a 665 m<sup>2</sup>/kg) wskazują na pucolanowy charakter tego materiału, jako gotowego dodatku do cementu. Domieszkami chemicznymi zastosowanymi w pracy były dostępne w handlu produkty – superplastyfikator Dynamon SX 14 (niesulfonowany polimer akrylowy) i powierzchniowo aktywny środek napowietrzający Mapeplast PT 1.

W pierwszym etapie badań (tablica 2) zaczyny cementowe przygotowano w sposób podany w pracy wcześniejszej (19), zgodnie

Tablica 3 / Table 3

## SKŁAD ZACZYNÓW CEMENTOWYCH BADANYCH W DRUGIM ETAPIE PRACY

## COMPOSITION OF CEMENT PASTES STUDIED IN THE SECOND PHASE

Składnik / Composition	Skład/Composition, kg/m <sup>3</sup>							
	AR	AR1	AR2	AR3	AC20	AC20-1	AC20-2	AC20-3
CEM I 42.5 R	385	385	385	385	308	308	308	308
Pył ceglany / Brick powder	-	-	-	-	77	77	77	77
Dynamon SX 14	3.4	3.4	-	-	3.4	3.4	-	-
Mapeplast PT 1	0.42	-	0.42	-	0.42	-	0.42	-
Woda / Water	124	124	192.1	192.5	124	124	192.1	192.5

for a ready-to-use pozzolanic addition to Portland cement. The chemical admixtures used at the preparation of cement pastes were commercial products, Dynamon SX 14 liquid superplasticizer based on non-sulfonated acrylic polymer and Mapeplast PT 1 air-entraining agent based on tensioactive substances.

In the first phase (Table 2) the cement pastes were prepared in accordance with the composition of air-entrained concrete designed in our previous work (19) and the effect of brick powder dosage up to 60% of mass of Portland cement on the hydration process was studied.

In the second phase (Table 3), the influence of plasticizer, air-entraining agent and their combination was analyzed in detail for two characteristic cements, the reference Portland cement and the blended binder containing 20% brick powder by mass.

### 3. Experimental method

The isothermal heat flow calorimeter KC 01 (21) was applied for the measurement of hydration heat development in the analyzed blended cements. The device is based on the differential measurement of heat flow. Detectors for the heat flow measurement are constructed in the form of copper-constantan thermocouple columns, which are wound up on an insulator plate. The thermocouple joints are placed on the edges of the plate and glued to a copper tube which a cylinder copper reaction vessel with the specimen of about 1-2 g is inserted into. The detectors on the tube, where the hydration process takes place, are connected differentially with the detectors for determination of heat flow at the reference vessel where no hydration processes occur. The vessels and detectors are arranged in an axial symmetric way. Data collection is performed using the datalogger MS 2 (Comet) with the signal detection range of 0-100 V and sensitivity of 0.01 mV. The collected data is then transferred from the datalogger to PC and processed. In the measurement of temperature inside the calorimeter a resistance thermometer Almemo (Ahborn) with the sensitivity of 0.01°C is used.

The calibration of the KC 01 calorimeter was carried out on the Joule heat principle, using a resistor with the precisely known resistance of 9.99 kΩ placed into the reaction vessel and powered by regulated DC power supply. The voltage was measured by

z recepturą opracowaną dla betonu napowietrzonego, zastępując do 60% masy cementu przez pył ceglany.

W drugim etapie (Tablica 3) badano wpływ plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny na hydratację spoiw zawierających 20% pyłu ceglanoego w stosunku do masy cementu.

### 3. Metody badań

Pomiary ciepła wydzielającego się podczas hydratacji mieszanek spoiw przeprowadzono w różnicowym kalorymetrze izotermicznym KC 01 (21). Detektorami wydzielanego ciepła są w tym kalorymetrze termostosy miedź - konstantan. Końcówki termopar umieszczone są na krawędzi płytki izolacyjnej przyklejonej do rurki miedzianej, która stanowi naczynie pomiarowe kalorymetru mieszczące około 1 – 2 g próbki. Detektory mierzące efekt cieplny w naczyniu pomiarowym połączone są różnicowo z detektorami komory odniesienia, w której znajduje się próbka termicznie bierna. Rozmieszczenie detektorów jest symetryczne względem osi naczynek kalorymetrycznych. Dane gromadzone są w rejestratorze MS 2 (Comet) o zakresie 0-100 mV i czułości 0,01 mV. Dane z rejestratora przenoszone są następnie do komputera. Temperaturę wewnątrz kalorymetru mierzy się za pomocą termometru oporowego Almemo (Ahlborn) o czułości 0,01°C.

Kalibrację kalorymetru KC 01 przeprowadzono wykorzystując efekt Joule'a – mierzono odpowiedź układu termopar na ciepło wydzielone przez rezystor o oporności 9,99 kΩ umieszczony w naczyniu pomiarowym kalorymetru, zasilany prądem o precyzyjnie zmierzonym napięciu zmienianym w zakresie od 0 do 100 mV. Stała kalibracyjna kalorymetru wynosiła 16 mW/mV w temperaturze 25°C.

Pomiarom poddawano jednogramowe próbki zaczynu, które wprowadzano do miedzianych cylindrów pomiarowych o średnicy wewnętrznej 8,25 mm i wysokości 70 mm, zamkniętych szczelnie korkami gumowymi. Preparatykę zaczynów poprzedzało przygotowanie mieszanek cementu i pyłu ceglanoego, które po odważeniu homogenizowano ręcznie w woreczkach polietylenowych, a następnie umieszczano w kalorymetrze. Osobno przygotowywano strzykawkę z odpowiednią ilością wody i domieszki. Składniki zaczynu oraz mieszadło (łopatka plastikowa) poddawano termostatowaniu w czasie około 1h w kalorymetrze, po czym otwierano kalorymetr i wprowadzano wodę do naczynia z próbką spoiwa. Zaczyn mieszano przez 30 s plastikową łopatką i naczynie zatykano. Przestrzeń kalorymetru oddzielano od otoczenia aluminiowymi pokrywami. Każdy pomiar trwał 140 h.

Przebieg mocy cieplnej (w mW) w funkcji czasu, otrzymany w wyniku pomiarów, stał się podstawą do obliczeń szybkości wydzielania ciepła hydratacji  $N$  (w mW/g) oraz ciepła hydratacji  $Q$  (w J/g).

### 4. Wyniki i dyskusja

Przebieg mocy cieplnej (zmiany szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu) podczas hydratacji spoiw złożonych z cementu

a high-accuracy digital voltmeter. In the range of 0 to 100 mV, the applied power was found to be proportional to output voltage of the differentially arranged thermocouple columns, with the calibration constant of 16 mW/mV at 25°C.

The measurement was performed with a 1 g sample of blended cement paste in a cylindrical copper vessel of inner diameter 8.25 mm and height 70 mm, with a tight rubber plug. In the process of sample preparation, Portland cement and brick powder were mixed at first. The weighted amounts of the two components were mixed together in a little polyethylene bag by hand. After inserting the copper vessel with the solid sample into the stabilized calorimeter, a weighted syringe with a mix of water and liquid chemical admixtures has been placed near the reaction vessel, and so was a plastic tubule intended for paste mixing. The calorimeter with the solid sample and liquid components was left to stabilize the temperature. After about 1 h stabilization, the calorimeter was opened and liquid components were inserted into the vessel. The paste was mixed for 30 s by rotation of the plastic tubule mixer, then the vessel was closed by a rubber plug. The calorimeter was closed by two aluminum lids. Each experiment was performed for 140 h.

The time dependence of the heat power (in mW) obtained as the measurement output was used to calculate the specific hydration heat power  $N$  (in mW/g) and the specific hydration heat  $Q$  (in J/g) as the main investigated parameters.

### 4. Experimental results and discussion

The specific hydration heat power of blended-cement pastes containing both superplasticizer and air-entraining agent is shown in Figure 1. The first maximum corresponding to the first phase of  $C_3A$  hydration occurred 4 minutes after mixing the solid and liquid components. The magnitude of this peak could also be influenced by the wetting heat. The time of occurrence of the second maximum reflecting the  $C_3S$  hydration was for the blends containing up to 20% brick powder the same, 12 h, for higher dosage it increased up to 14 h. The magnitude of the second maximum decreased fast with the increasing dosage of brick powder; for the AC 60 blend it was only 46% of the  $N$  value measured for Portland cement. The third hydration maximum corresponding to the second phase of  $C_3A$  hydration, i.e., the transformation of the AFt to the AFm phase appeared at 30-35 h in a not very distinct form, only as a shoulder on the decreasing part of the  $N(t)$  curves after the second maximum.

The specific hydration heat is shown in Figure 2. The  $Q$  value after 140 h decreased with the increasing amount of brick powder in the blend. The highest  $Q$  achieved the reference Portland cement, 308 Jg<sup>-1</sup>, for the AC 60 blend it was only 156 Jg<sup>-1</sup>. However, the decrease in  $Q$  was, apparently, slower than it would correspond to the decreasing share of Portland cement in the blends. Therefore, the effect of the pozzolanic reaction induced by the presence of brick powder in the blends was notable already within the early time period up to 140 h.

portlandzkiego i zmielonej cegły z dodatkiem plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny przedstawiono na rysunku 1. Pierwsze maksimum, odpowiadające początkowej fazie reakcji  $C_3A$  zaznacza się po 4 minutach od zarobienia spoiwa wodą. Na wielkość tego piku wpływa również ciepło zwilżania. Czas, po którym zaznacza się drugie maksimum, związane z hydratacją  $C_3S$  jest taki sam w przypadku wszystkich próbek zawierających do 20% pyłu ceglanego i wynosi 12 h. Przy większych ilościach dodatku wzrasta do 14 h. Wysokość drugiego maksimum maleje ze wzrostem zawartości pyłu; dla mieszanki AC wynosi jedynie 46% wartości  $N$  dla cementu portlandzkiego. Trzecie maksimum, przypisywane drugiej fazie hydratacji  $C_3A$ , to znaczy przejściu od AFt do AFm, pojawia się po 30-35 h w postaci mniej lub bardziej wyraźnego garbu na opadającej krzywej  $N(t)$ .

Przebieg zmian ilości ciepła wydzielonego w funkcji czasu pokazano na rysunku 2. Wartości  $Q$  po 140 h od zarobienia próbek wodą zmniejszały się ze wzrastającym udziałem pyłu ceglanego w mieszaninach. Największą wartość  $Q$  osiągnął cement portlandzki, 308  $Jg^{-1}$ , w przypadku mieszanki AC 60 było to jedynie 156  $Jg^{-1}$ . Jednakże, spadek  $Q$  był mniejszy, niż wynikałoby to ze zmniejszenia udziału cementu w spoiwie. Tak więc wpływ reakcji pucolanowej związany z wprowadzeniem pyłu ceglanego zaznaczył się już w przedziale czasowym do 140 h.

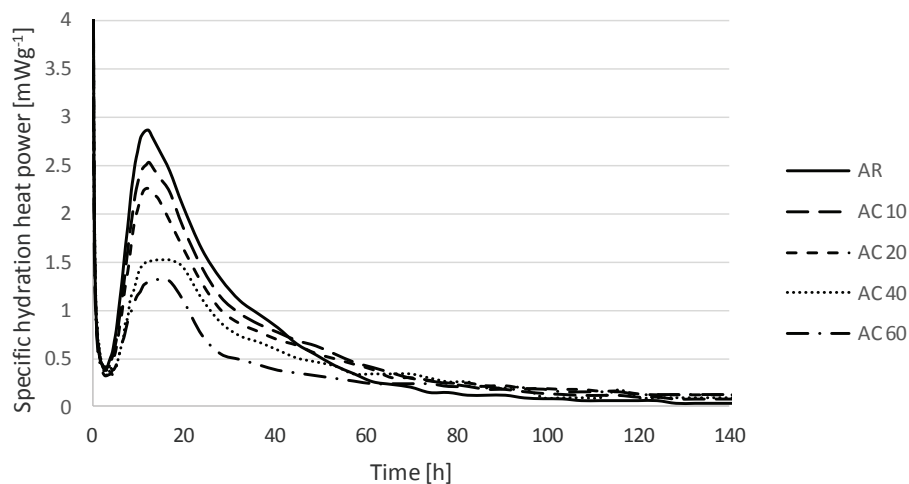
W celu bardziej precyzyjnego określenia wpływu pyłu ceglanego na wydzielanie ciepła podczas hydratacji obliczono szybkość wydzielania ciepła  $N_D$  i ciepło uwadniania  $Q_D$  przypadające na 1g pyłu w próbkach:

$$N_D(x) = \frac{[N(ACx) - (1 - \frac{x}{100}) * N(AR)]}{\frac{x}{100}} \quad [1]$$

$$Q_D(x) = \frac{[Q(ACx) - (1 - \frac{x}{100}) * Q(AR)]}{\frac{x}{100}} \quad [2]$$

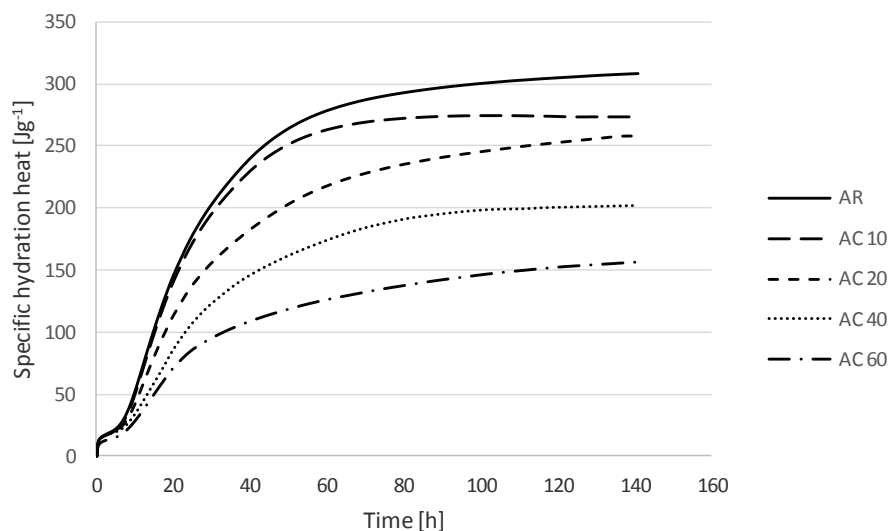
gdzie  $x$  oznacza zawartość pyłu ceglanego w mieszankach ACx w %.

Na rysunku 3 pokazano, że w czasie do 45 h wpływ pyłu ceglanego na wydzielanie ciepła był ujemny, ale następnie, w czasie do



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji spoiw w funkcji czasu

Fig. 1. Specific hydration heat power per 1 g of blended cement



Rys. 2. Przebieg zmian ilości ciepła wydzielonego w funkcji czasu

Fig. 2. Specific hydration heat per 1 g of blended cement

In order to express the influence of brick powder on the hydration heat evolution in the blended cements in more detail, the difference specific hydration heat power,  $N_D$ , and difference specific hydration heat,  $Q_D$ , per 1 g of the brick powder were calculated,

$$N_D(x) = \frac{[N(ACx) - (1 - \frac{x}{100}) * N(AR)]}{\frac{x}{100}} \quad [1]$$

$$Q_D(x) = \frac{[Q(ACx) - (1 - \frac{x}{100}) * Q(AR)]}{\frac{x}{100}} \quad [2]$$

where  $x$  is the content of brick powder in the ACx blend in %.

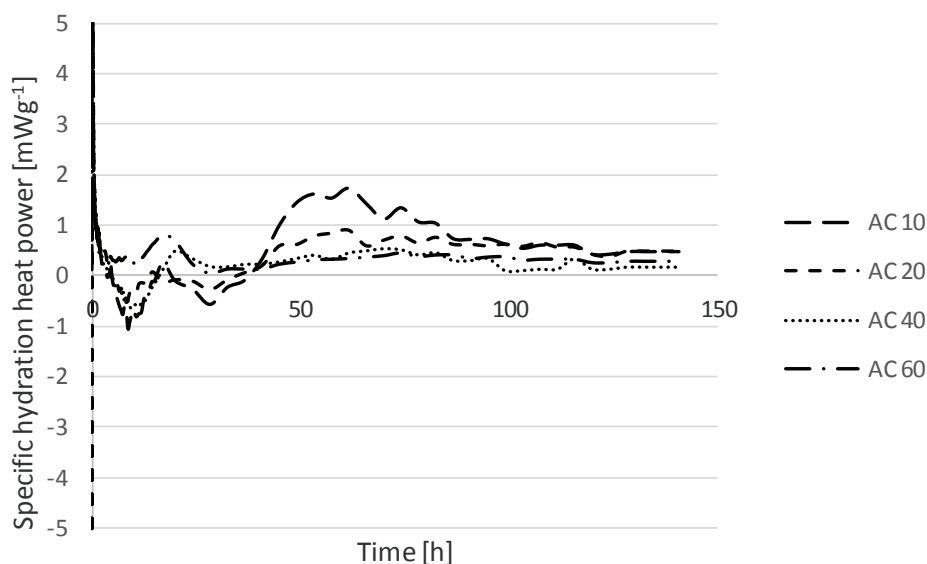
Figure 3 shows that up to 45 h the effect of brick powder on the hydration heat development was negative but then the specific

60 h szybkość wydzielania ciepła szybko wzrastała. W późniejszym okresie, do 140 h, szybkości wydzielania ciepła opisywane funkcją  $N_D(t)$  były nadal wyższe, lecz stopniowo malały. Spostrzeżenie to stanowi dowód, że reakcja pucolanowa rozpoczynała się już po 45 h i biegła dalej w czasie do 140 h. Największą skuteczność wykazywał pył ceglany w mieszaninach AC 10 i AC 20, najmniejszą w mieszaninie AC 60, w której zastępował 60% cementu (rys. 4). Za graniczną zawartość pyłu ceglanoego należy uznać 20% w stosunku do masy cementu.

Wpływ domieszek chemicznych na szybkość wydzielania ciepła przedstawiono na rysunku 5. We wszystkich trzech przypadkach obserwowano przesunięcie w czasie drugiego maksimum do położenia  $t_2$  i zmniejszenie odpowiadającej mu szybkości  $N_2$ , ale zmiany te były bardzo małe. Najwyraźniejszy jest wpływ superplastyfikatora, opóźnienie o 2 h w przypadku  $t_2$  i zmniejszenie  $N_2$  o 7%. Wpływ domieszki napowietrzającej jest najmniej widoczny, określają go odpowiednio wskaźniki 0,5 h i 3%. Kombinacja obydwu domieszek prowadzi do uzyskania wskaźników 1,5 h i 4% odpowiednio w przypadku  $t_{2i} N_2$ . Wynika stąd, że domieszka napowietrzająca prawdopodobnie zmniejsza opóźniające działanie superplastyfikatora.

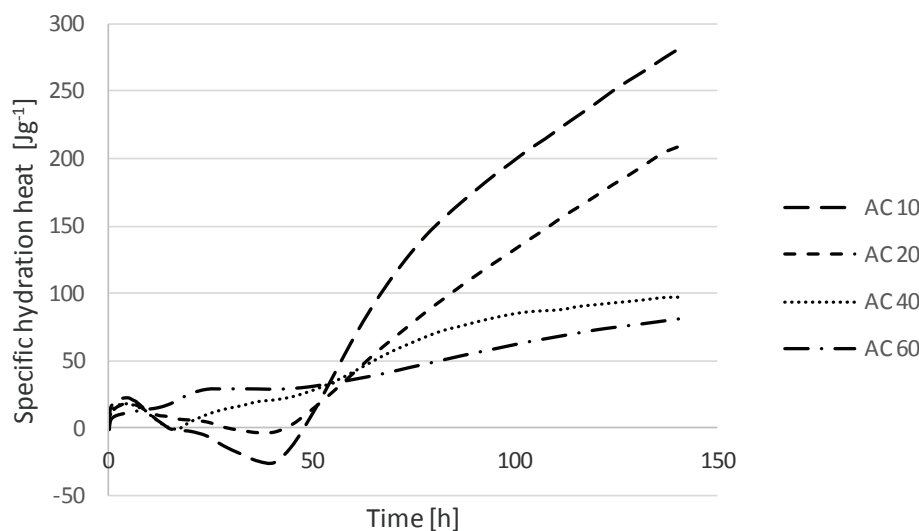
Wpływ plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny na ilość wydzielonego ciepła podczas hydratacji cementu portlandzkiego jest prawie niezauważalny w czasie 50 h procesu (rysunek 6), ale później stopniowo wzrasta. Po 140 h wartość  $Q$  maleje w przypadku zaczynu z superplastyfikatorem o 16%, o 6% w obecności środka napowietrzającego i o 12% dla kombinacji wymienionych domieszek.

Wpływ domieszek chemicznych na szybkość wydzielania ciepła podczas hydratacji spoiwa zawierającego 20% pyłu ceglanoego jest podobny jak w przypadku hydratacji cementu portlandzkiego (rysunek 7); zaobserwowano opóźnienie  $t_2$  i zmniejszenie  $N_2$ , skala zmian była nawet mniejsza niż w przypadku zaczynu cementowego. Efekt opóźniający plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny określają wartości wskaźników wynoszące odpowiednio przesunięcie o 1 h dla  $t_2$ , zmniejszenie  $N_2$  o 2-7%. Ciepło wydzielone podczas hydratacji mieszanki AC 20 zmienia się podobnie jak w przypadku zaczynu cementowego. Różnica ilości wydzielonego ciepła  $Q$  jest prawie niezauważalna w czasie 25 h



Rys. 3. Różnice szybkości wydzielania ciepła hydratacji w przeliczeniu na 1 g pyłu ceglanoego

Fig. 3. Difference specific hydration heat per 1 g of brick powder



Rys. 4. Różnice ilości wydzielonego ciepła hydratacji w przeliczeniu na 1 g pyłu ceglanoego

Fig. 4. Difference specific hydration heat per 1 g of brick powder

hydration heat power increased rapidly up to 60 h. In the later time period up to 140 h the  $N_D(t)$  functions of all blended cements were slowly decreasing and positive. These findings gave the evidence that the pozzolanic reaction was started already at 45 h and continued during the whole analyzed time period of 140 h. The highest effectiveness of the application of brick powder in the blended binders achieved AC 10 and AC 20, the lowest had the AC 60 blend where 60% of cement was replaced (Fig. 4). The limit for the effective use of the analyzed brick powder as a pozzolana in blended binders could thus be set to 20% of the mass of Portland cement.

The influence of chemical admixtures on the specific hydration heat power of Portland cement is presented in Figure 5. In all three cases their application resulted in an increase of the time of occurrence of the second maximum,  $t_2$ , and a decrease of its

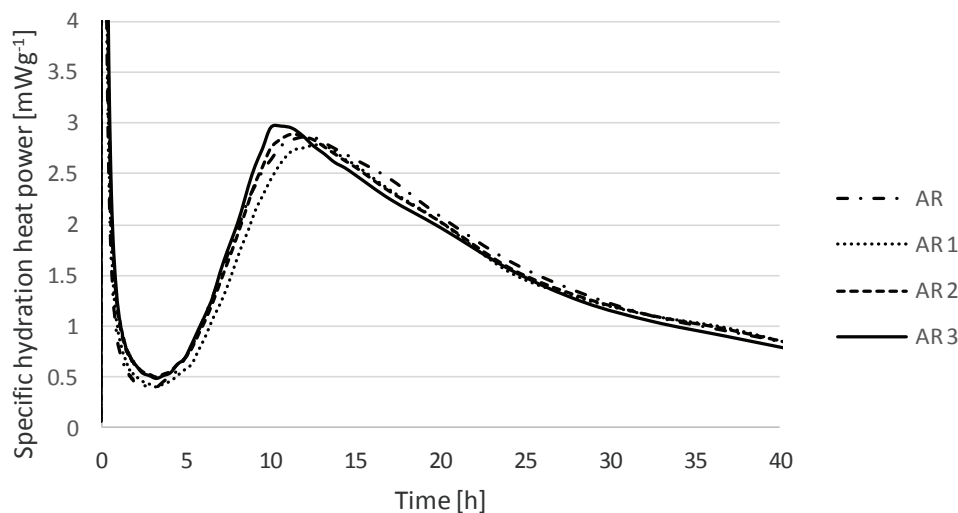
procesu. Po 140 h wartość  $Q$  maleje w przypadku zaczynu z superplastyfikatorem o 15%, o 5% w obecności środka napowietrzającego i o 18% dla kombinacji wymienionych domieszek.

Porównanie wyników otrzymanych w prezentowanej pracy z wynikami innych autorów przeprowadzić można w ograniczonym zakresie, ponieważ nigdy dotychczas nie publikowano danych odnoszących się do spoiw z pyłem ceglany jako dodatkiem pucolanowym, hydratyzujących z udziałem domieszek. Nocuń-Wczelik i wsp. (22) stwierdzili, że w przypadku cementu CEM I 42,5R, a więc takiego, jaki zastosowano w prezentowanej pracy, obserwuje się znaczne opóźnienie po zastosowaniu reduktorów wody typu sulfonianów, melaminy i karboksylanów. Wprowadzenie domieszek w ilości 1% masy cementu powodowało przesunięcie drugiego maksimum (hydratacja  $C_3S$ ); wydłużeniu ulegał też etap indukcji. Siler i wsp. (23) stwierdzili dla cementu CEM I 52,5N opóźnienie jednodniowe efektów obserwowanych w badaniach kalometrycznych przy dodatku 1% superplastyfikatora karboksylanowego. Silnie opóźniające działanie tego superplastyfikatora na hydratację cementu CEM I 52,5R zostało również opisane przez Pfeifera i in. (24). Akrylanowy superplastyfikator zastosowany w prezentowanej pracy nie hamował hydratacji tak znacznie, a jego wpływ na wydłużenie okresu indukcji był słabszy niż przesunięcie maksimum podstawowego piku na krzywej kalometrycznej (rysunek 5).

## 5. Wnioski

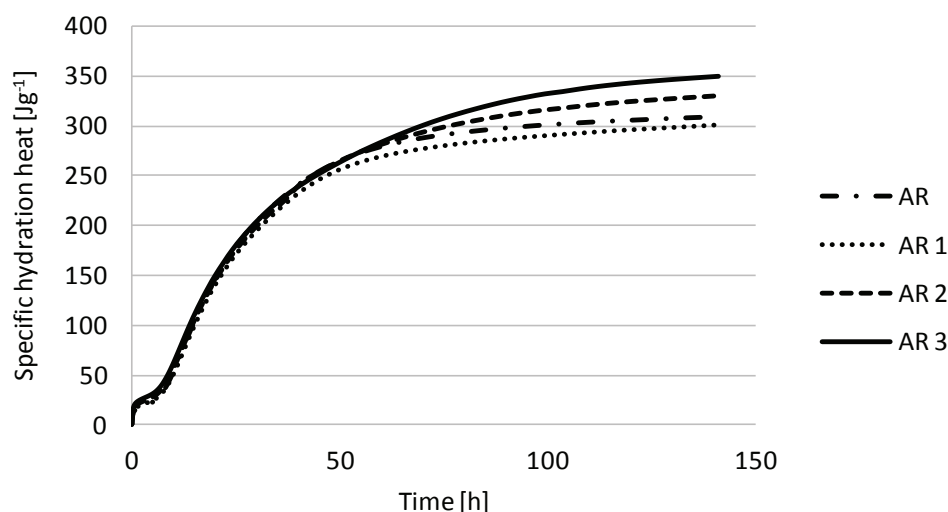
Wydzielanie ciepła podczas hydratacji spoiw złożonych z cementu portlandzkiego i zmielonej cegły dziurawki badano w kalymetrze izotermicznym z uwzględnieniem wpływu plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny na kinetykę hydratacji.

Wyniki badań wykazują, że pył ceglany zastosowany jako zamiennik cementu w ilości 20% jego masy nie zmienia szybkości hydratacji cementu. Przy większym udziale pyłu hydratacja  $C_3S$  jest opóźniona o około 2h. Ciepło wydzielone w procesie hydratacji trwającej 140 h zmniejsza się ze zwiększeniem zawartości pyłu w spoiwie, ale różnica ta jest mniejsza niż zmniejszenie udziału



Rys. 5. Szybkości wydzielania ciepła hydratacji w przeliczeniu na 1 g cementu

Fig. 5. Specific hydration heat power per 1 g of Portland cement



Rys. 6. Przebieg zmian ilości ciepła wydzielonego w funkcji czasu w przeliczeniu na 1g cementu

Fig. 6. Specific hydration heat per 1 g of Portland cement

magnitude,  $N_2$ , but the changes were relatively low., The superplasticizer exhibited the most pronounced effect, 2 h for  $t_2$  and 7% for  $N_2$ , the influence of air-entraining agent was the lowest, only 0.5 h and 3%. The combination of both admixtures led to 1.5 h and 4% differences in  $t_2$  and  $N_2$ , respectively, so that the air entraining agent probably moderated the retardation effect of the superplasticizer.

The effect of superplasticizer, air-entraining agent and their combination on the specific hydration heat of Portland cement was negligible up to 50 h (Fig. 6) but it increased with time. After 140 h the application of superplasticizer led to a decrease of the  $Q$  value by 16%, for the entraining agent it was 6%, and for their combination 12%.

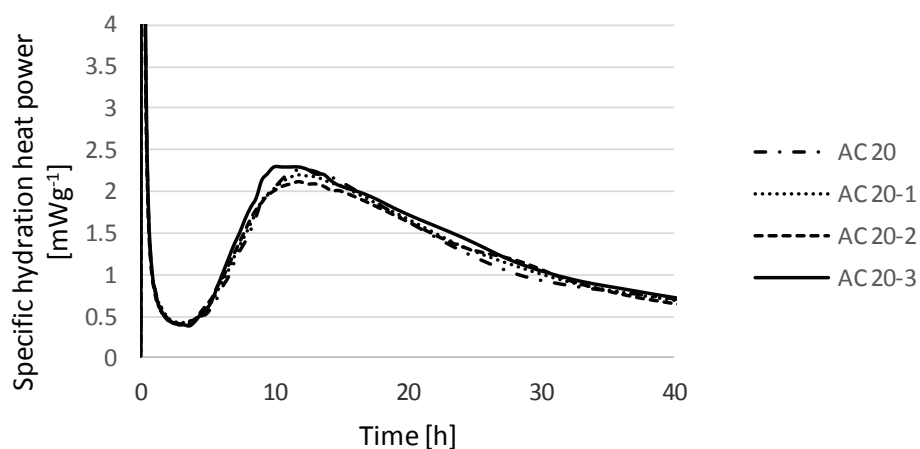
The specific hydration heat power of the blended binder containing 20% brick powder by mass was affected by the applied chemical

cementu. Analiza przebiegu szybkości wydzielania ciepła oraz ilości wydzielonego ciepła w funkcji czasu w przeliczeniu na 1 g pyłu ceglanego wykazała, że reakcja pucolanowa rozpoczyna się już po 45 h i jest kontynuowana w późniejszym okresie. Najbardziej intensywny przebieg ma przy udziale pyłu ceglanego do 20% masy cementu. Za graniczną zawartość pyłu ceglanego należy więc uznać 20% w stosunku do masy cementu.

Wpływ domieszek chemicznych na szybkość wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu czy spoiwa zawierającego 20% pyłu ceglanego jest stosunkowo niewielki. Efekt opóźniający plastyfikatora, środka napowietrzającego oraz ich mieszaniny wynosi mniej niż 2h we wszystkich analizowanych przypadkach. Zjawisko to jest korzystne i świadczy o tym, że zastosowane domieszki chemiczne wpływają w ograniczonym stopniu na proces hydratacji.

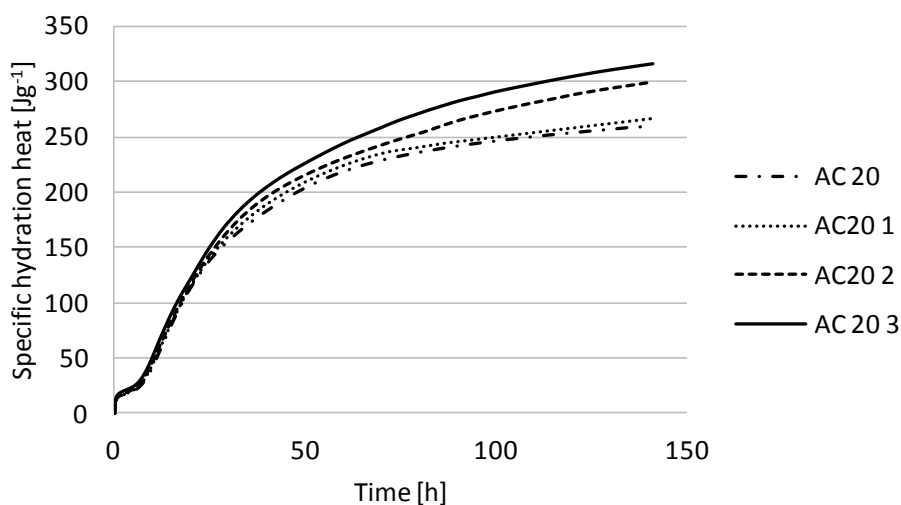
## Literatura / References

1. G. Baronio, L. Binda, Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Constr. Build. Mat.*, **11**, 41-46 (1997).
2. S. Wild, A. Gailius, H. Hansen, L. Pederson, J. Szwabowski, Pozzolanic properties of a variety of European clay bricks. *Build. Res. Inf.*, **25**, 170-175 (1997).
3. S. Wild, Observations on the use of ground waste clay brick as a cement replacement material. *Build. Res. Inf.*, **24**, 35-40 (1996).
4. L. A. Pereira-de-Oliveira, J. P. Castro-Gomes, P.M.S Santos, The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr. Build. Mat.*, **31**, 197-203 (2012).
5. J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V – extension of the research and general conclusions. *Cem. Concr. Res.*, **15**, 261-268 (1985).
6. C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals activation, reactivity assessments and technological effects. *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1691-1702 (1995).
7. B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete: a review. *Cem. Concr. Comp.*, **23**, 441-454 (2001).
8. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý. High Performance Concrete with Czech Metakaolin: Experimental Analysis of Strength, Toughness and Durability Characteristics. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 1404-1411 (2010).
9. F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Reusing ceramic wastes in concrete. *Constr. Build. Mat.*, **24**, 832-838 (2010).
10. A. E. Lavat, M. A. Trezza, M. Poggi, Characterization of ceramic roof



Rys. 7. Szybkości wydzielania ciepła hydratacji w przeliczeniu na 1g spoiwa zawierającego 20% pyłu ceglanego

Fig. 7. Specific hydration heat power per 1 g of blended cement containing 20% brick powder by mass



Rys. 8. Przebieg zmian ilości ciepła wydzielonego w funkcji czasu w przeliczeniu na 1g spoiwa zawierającego 20% pyłu ceglanego

Fig. 8. Specific hydration heat power per 1 g of blended cement containing 20% brick powder by mass

admixtures in a similar way to Portland cement (Fig. 7); they caused  $t_2$  to increase,  $N_2$  to decrease and the extent of changes was even lower than for Portland cement. The retardation effects of superplasticizer, air entraining agent and their combination were very similar in this case, 1 h only, the decrease of  $N_2$  was within the range of 2-7%. The specific hydration heat of the AC 20 blend followed the same trend as for Portland cement. The differences in  $Q$  were negligible up to 25 h, after 140 h the use of superplasticizer caused a 15% decrease in  $Q$ , for the entraining agent it was 5%, and for their combination 18%.

The comparison of results obtained in this paper with those measured by other investigators could be done in a limited extent only because the effect of chemical additives on the hydration processes in blended cements containing brick powder as a pozzolanic addition was never reported before in common literature



tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management*, **29**, 1666-1674 (2009).

11. R. M. Senthamarai, P. Devadas Manoharan, Concrete with ceramic waste aggregate. *Cem. Concr. Comp.*, **27**, 910-913 (2005).

12. R. Silvestre, E. Medel, A. García, J. Navas, Utilizing recycled ceramic aggregates obtained from tile industry in the design of open graded wearing course on both laboratory and in situ basis. *Materials and Design*, **50**, 471-478 (2013).

13. C. Medina, M. I. Sánchez de Rojas, M. Frías, Properties of recycled ceramic aggregate concretes: Water resistance. *Cem. Concr. Comp.*, **40**, 21-29 (2013).

14 F. Bektas, Alkali reactivity of crushed clay brick aggregate. *Constr. Build. Mat.*, **52**, 79-85 (2014).

15. E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, M. Ondráček, Z. Keršner, R. Černý, Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 55-61 (2012).

16. F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Compressive strength and durability properties of ceramic wastes based concrete. *Materials and Structures*, **44**, 155-167 (2011).

17. M. C. Bignozzi, S. Bonduà. Alternative blended cement with ceramic residues: Corrosion resistance investigation on reinforced mortar. *Cem. Concr. Res.*, **41**, 947-954 (2011).

18. C. Medina, P.F.G. Banfill, M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Constr. Build. Mat.*, **40**, 822-831 (2013).

19. T. Kulovaná, E. Vejmelková, M. Keppert, P. Rovnaníková, M. Ondráček, Z. Keršner, R. Černý, Air-entrained concrete technology as an effective tool for increasing the limits of brick powder percentage in blended Portland cement binders, *Cement Wapno Beton*, **82**, 1, 11-24 (2015).

20. V. Tydlitát, J. Zákoutský, P. Volfová, R. Černý, Hydration heat development in blended cements containing fine-ground ceramics. *Thermochimica Acta*, **543**, 125-129 (2012).

21. V. Tydlitát, P. Tesárek, R. Černý, Effects of the Type of Calorimeter and the Use of Plasticizers and Hydrophobizers on the Measured Hydration Heat Development of FGD Gypsum, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**, 791-796 (2008).

22. W. Nocuń-Wczelik, T. Wasąg, M. Styczyńska, G. Miklaszewski, Effect of some concrete admixtures on the Portland cement hydration, *Cement Wapno Beton*, **76**, 5, 223-231 (2009).

23. P. Siler, J. Kratky, N. De Belie, Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **107**, 313-320 (2012).

24. C. Pfeifer, B. Moeser, J. Stark, Microstructural Development during Hydration in Ultra-High-Performance Concrete. *Cement Wapno Beton*, **77**, 3, 123-131 (2010).

sources. Nocuń-Wczelik et al. (22) found for CEM I 42.5R, which was used as reference in this paper, a significant retardation effect of commonly used polynaphtalene sulfonates, polymelamine sulfonates and polycarboxylates; for the plasticizer dosage of 1% by mass it was up to 10 h for the second maximum ( $C_3S$  hydration) and the induction period was prolonged in a corresponding way. Siler et al. (23) found for CEM I 52.5N and 1% polycarboxylate plasticizer a delay in the second peak as long as one day. A strong retardation effect of the hydration process of CEM I 52.5R caused by a polycarboxylate superplasticizer was observed also by Pfeifer et al. (24). The acrylic superplasticizer applied in this paper performed much better with a comparable dosage; its effect on the induction period was even lower than on the time of occurrence of the second maximum (Fig. 5).

## 5. Conclusions

The hydration heat development in blended binders composed of Portland cement and waste ceramic powder originating in the contemporary hollow brick production was analyzed by isothermal calorimetry, including the influence of plasticizer, air-entraining agent and their combination on hydration kinetics.

Experimental results showed that the brick powder did not affect the rate of hydration reactions up to 20% Portland cement replacement level, for higher dosage the  $C_3S$  hydration process was slowed down by about 2 h. The specific hydration heat after 140 h decreased with the increasing amount of brick powder in the blend but the decrease was slower than it would correspond to the decreasing share of Portland cement in the blends. The analysis of the difference specific hydration heat power and difference specific hydration heat per 1 g of the brick powder showed that the pozzolanic reaction in the blended cements was started already at 45 h and continued during the whole remaining time period. The pozzolanic reaction was most pronounced up to 20% brick powder dosage in the blends; the limit for the effective use of the analyzed brick powder as a pozzolan in blended binders could thus be set to 20% of the mass of Portland cement.

The influence of applied chemical admixtures on the hydration heat development was for both Portland cement and the characteristic blended binder containing 20% brick powder relatively low. The retardation effects of superplasticizer, air-entraining agent and their combination on the  $C_3S$  hydration were lower than 2 h in all analyzed cases. This finding was very positive; the chemical admixtures to cement are supposed to affect the hydration processes in the least possible extent.

## Acknowledgment

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No 16-02862S.