

Wpływ dodatków mineralnych na właściwości zapraw z cementu glinowego

The influence of mineral additives on properties of calcium aluminate cement mortars

1. Wprowadzenie

Cement glinowy to materiał wiążący o specjalnych właściwościach. Stosowany jest przede wszystkim do produkcji monolitycznych materiałów ogniotrwałych oraz jako szybkowiążące mieszanki spoiwowe, gotowe do stosowania w nietypowych zastosowaniach budowlanych (1-3). Liczba publikacji na temat wpływu dodatków mineralnych na właściwości cementów glinowych jest stosunkowo ograniczona. Szerzej badany był wpływ soli litu na szybkość hydratacji tych cementów (4). Badano również wpływ cynku na właściwości cementu glinowego (5). Stosowanie granulowanego żużla wielkopieczowego, lub krzemionkowych popiołów lotnych, znanych w technologiach związanych z cementem portlandzkim, w przypadku cementów glinowych jest stosunkowo słabo rozpoznany. Badania przeprowadzone przez Quillin i in. (6, 7) potwierdzają korzystny wpływ żużla wielkopieczowego na właściwości cementu glinowego, przejawiający się wzrostem trwałości i wytrzymałości, spowodowany zmniejszeniem porowatości betonów z takiego spoiwa. W badaniach tych stosowano spoiwo o takiej samej zawartości mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego oraz cementu glinowego. Spoiwo to miało różny stosunek w/c, wynoszący odpowiednio 0,45 i 0,56 czyli większy od zalecanego w normach. Były one przechowywane w wodzie, w dwóch temperaturach: 20°C i 38°C. Jak pokazują uzyskane po 10 latach wyniki pomiarów wytrzymałości, wszystkie próbki z żużlem, niemalże podczas całego okresu badań wykazywały niewielki wzrost wytrzymałości. W przypadku próbek przechowywanych w wyższej temperaturze, zanotowano nieznaczny spadek wytrzymałości między 5 a 10 rokiem badań. W przypadku próbek wykonanych z cementu glinowego, duży wpływ na wytrzymałość miała temperatura ich przechowywania. Wytrzymałość próbek przechowywanych w 20°C znacznie spadała po 5 latach badań, natomiast wytrzymałość próbek przechowywanych w temperaturze 38°C, po początkowym znacznym spadku, wzrastała w okresie między 5 a 10 rokiem. Badania rentgenowskie wykazały, że po 10 latach w betonach z cementu glinowego dominowały dwie fazy: C_3AH_6 oraz AH_3 . Fazy te nie zostały natomiast wykryte w próbkach z dodatkiem żużla, które zawierały głównie fazę C_2ASH_8 ; jak

1. Introduction

Calcium aluminate cement (CAC) is a mineral binder of special properties. It is mainly used for production of refractory and building materials, the last one as especially blended rapid hardening mixtures (1-3). Number of publications dealing with the influence of inorganic additives on the properties of CAC is limited. Influence of lithium salts on hydration of CAC has been investigated in more detailed way (4). Zinc influence on properties of CAC was also examined (5). Use of supplementary cementitious materials, commonly introduced to Portland cement, like ground granulated blast furnace slag (GGBFS) as well as siliceous fly ash, in the case of CAC is relatively poorly investigated.

Quillin et al. (6, 7) works confirm beneficial influence of GGBFS on the properties of CAC concretes, resulting in increased strength and durability, due to decreased porosity of hardened concrete made of blended, CAC-GGBFS binder. The proportions of CAC to GGBFS in investigated concretes was 1:1. Two water/cement ratios were used: 0.45 and 0.56, what means that they were higher than standard recommended value. Concrete samples were cured in water at 20°C and 38°C. Results obtained after 10 years of curing showed, that all samples with GGBFS stored at 20°C during almost a whole investigated period, exhibited steady moderate increase in compressive strength. In the case of samples stored at 38°C a small decrease in strength was noticed between 5th and 10th year of curing. For neat CAC concretes, temperature was a crucial parameter influencing its strength. At 20°C compressive strength of samples drop drastically after 5 years. At 38°C after initial strength gain, sudden drop was observed very soon, and then a steady increase between 5th and 10th year was found. Hardened samples were subjected to phase analysis with XRD. It was established, that after 10 years in CAC concretes C_3AH_6 and AH_3 were dominating phases. In CAC-GGBFS concretes no C_3AH_6 nor AH_3 were found. Instead, C_2ASH_8 [hydrated gehlenite called also strätlingite] was found. Investigations showed that C_2ASH_8 is a stable compound of GGBFS bearing concretes, for at least 10 years (7).

pokazały badania jest ona fazą trwałą w betonach z żużlem przez co najmniej 10 lat (7).

Inne badania betonów zawierających 50% żużla, wykonane przez tych samych autorów (7), miały na celu określenie wpływu współczynnika w/c oraz warunków dojrzewania na wzrost wytrzymałości tego kompozytu. Badano beton o różnym stosunku w/c, przechowywany w wodzie bądź w powietrzu. Badania wykazały ograniczoną aktywność żużla w próbkach o małym stosunku w/c, hydratyzujących w powietrzu. Było to związane z brakiem wody do hydratacji żużla. Na podstawie otrzymanych wyników można było także stwierdzić, że próbki przechowywane w powietrzu wykazywały szybszy przyrost wytrzymałości niż próbki dojrzewające w wodzie. Wytrzymałość ta ulegała jednak znacznemu spadkowi już po 14 dniach, natomiast w przypadku próbek przechowywanych w wodzie cały czas wzrastała, co było wynikiem trwającej hydratacji żużla, podczas gdy hydratacja składników cementu glinowego była już niewielka. Okazało się także, że beton o mniejszym stosunku w/c wykazywał szybszy przyrost wytrzymałości, jednak końcowa wytrzymałość była większa w przypadku próbek z większym stosunkiem w/c. Warunki przechowywania próbek oraz zastosowany stosunek w/c miały także duży wpływ na skład fazowy badanych próbek. Ograniczony dostęp wody podczas procesu hydratacji zmniejszał zawartość uwodnionego gehlenitu, co mogło wpływać na właściwości betonu, po długim okresie twardnienia. Próbki o małym stosunku w/c przechowywane w powietrzu zawierały tylko niewielkie ilości tej fazy, natomiast w próbkach dojrzewających w wodzie lub o większym stosunku w/c, zawartość strätlingitu była znacznie większa (7).

Ciekawe badania przeprowadzili również Kirca i in. (8). Na podstawie uzyskanych wyników można również stwierdzić, że w zakresie temperatur od 20°C do 50°C, cement glinowy z dodatkiem żużla wykazuje rosnącą w czasie wytrzymałość. Układy składające się z 80% cementu glinowego i 20% mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, uzyskiwały maksymalną wytrzymałość po 210 dniach, niezależnie od temperatury w jakiej były przechowywane. W przypadku samego cementu glinowego czas osiągnięcia maksymalnej wytrzymałości zależał w znacznym stopniu od temperatury dojrzewania. W zależności od tego, czy próbki dojrzewały w temperaturach 20°C, 30°C, 40°C czy 50°C maksymalna wytrzymałość na ściskanie, uzyskiwana była odpowiednio po upływie 28 dni, 24 godzin, 6 godzin oraz 3 godzin, po czym dochodziło do dość szybkiego spadku wytrzymałości, na skutek zachodzącego procesu konwersji.

Cussino i Negro (9) badali wpływ kruszywa wapiennego na wytrzymałość i proces konwersji betonu z cementu glinowego. Wyniki wykazały, iż obecność tego kruszywa powoduje wzrost wytrzymałości i opóźnienie, na nawet eliminację spadku wytrzymałości, spowodowanego procesem konwersji.

Praca Puerto-Falla i in. (10) pokazała, iż drobno zmielony wapień powoduje wzrost szybkości hydratacji. Autorzy wiążą to z efektem wypełniacza.

Another work of Quillin et al. (7) on CAC concretes containing 50% of GGBFS as a goal had to determine the influence of w/c ratio and curing conditions on strength development. Concretes of various w/c ratios were cured in water and in air. Results showed limited activity of GGBFS in air cured concretes, of low w/c ratio. Reason for that phenomena was lack of water available for hydration. On the basis of obtained results it can be stated, that samples cured in air exhibited faster strength development, comparing to samples cured in water. However, in the case of air cured samples, after 14 days the strength drops significantly, while in the case of water cured samples there was a steady gain in strength, as a result of continued GGBFS hydration, while CAC rate of hydration was very low. It was also found that concretes of lower w/c ratio presented faster strength development, however, concretes with higher w/c ratio acquired higher final strength.

As it should be expected curing conditions as well as w/c ratio were influencing phase composition of concretes. Limited availability of water hinders strätlingite formation, what can influence long-term properties of CAC concrete. Samples with low w/c ratio cured in air had only low content of strätlingite, while concrete cured in water as well as concrete with high w/c ratio contained significant amount of strätlingite (5).

Kirca et al. (8) investigated influence of temperature on CAC concrete containing GGBFS. On the basis of experimental results they concluded, that within the range of temperatures from 20°C to 50°C CAC concrete containing 80% CAC and 20% of GGBFS exhibited constant strength gain up to 210 days of hydration, when maximum strength was reached, independently of curing temperature. In the case of CAC concretes without GGBFS time needed to reach maximum strength depended strongly on curing temperature. When curing temperature was 20°C, 30°C, 40°C or 50°C maximum strength was reached after 28 days, 24 hours, 6 hours and 3 hours, respectively. After maximum strength was reached, there was a sudden drop of strength, due to conversion. After conversion, strength remained constant.

Cussino and Negro (9) tested influence of limestone aggregate on strength and conversion in the case of CAC concretes. Results showed, that usage of this aggregate leads to increase in strength and delay or even elimination of strength drop, due to conversion.

Work of Puerto-Falla et al. (10) showed that ground limestone of high fineness is increasing the rate of CAC hydration, probably due to the filler effect.

This paper presents the results of the effect of mineral addition to CAC [20%], and replacing of 10%, 20% and 30% CAC by GGBFS or siliceous fly ash. The main emphasis was put on the influence of these supplementary cementitious materials [SCM] on strength and conversion of CAC mortars and on the basis of obtained results the influence of SCM was compared with inert additive. Additionally, influence of SCM on properties of fresh mortars were investigated.

Prezentowany artykuł dotyczy wpływu dodatku (20%) jak i zamiany (10%, 20% i 30%) cementu glinowego mielonym granulowanym żużlem wielkopieczowym, lub krzemionkowym popiołem lotnym. Badano wpływ tych dodatków na właściwości świeżej zaprawy, a przede wszystkim na ich wpływ na zjawisko konwersji i spadek wytrzymałości zapraw. Porównano aktywność żużla oraz popiołu z dodatkiem obojętnym.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach stosowano cement glinowy zgodny z PN-EN 14647. Dodatkami mineralnymi były popiół lotny krzemionkowy i mielony granulowany żużel wielkopieczowy oraz dodatkowo mielony kwarc, jako dodatek obojętny. Skład chemiczny cementu, popiołu i żużla przedstawiono w tablicy 1. Podstawowe właściwości tych materiałów podano w tablicy 2. Skład zapraw użytych w badaniach przedstawia tablica 3.

2.2. Metody

Zaprawy przygotowywane były w normowej mieszarce laboratoryjnej. Konsystencję oznaczano zgodnie z normą PN-EN 1015-3:2000, a zawartość powietrza w świeżej zaprawie zgodnie z normą PN-EN 1015-7:2000. Próbkę dojrzewały w wodzie. Wytrzymałość badano metodą podaną w normie PN-EN 196-1:2006, która polegała na stosowaniu próbek o wymiarach 2,5 cm x 2,5 cm x 10cm. W próbkach stosunek piasku normowego do cementu wynosił 2:1, a stosunek w/c był równy 0,4 zgodnie z normą PN-EN 14647:2005. Zawartość piasku i wody była więc jednakowa we wszystkich zaprawach i wynosiła odpowiednio 2700 g i 540 g.

Badania szybkości wydzielania ciepła przeprowadzono w przewodzącym kalorymetrze nieadiabatycznie-nieizotermicznym, w temperaturze 20°C.

Tablica 3 / Table 3

COMPOSITION OF MORTARS.

SKŁADY ZAPRAW

SAMPLE PRÓBKKA	CAC	S	V	SAND PIASEK	WATER WODA
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
CAC	1350	0	0	2700	540
S_S10	1215	135	0	2700	540
S_S20	1080	270	0	2700	540
S_S30	945	405	0	2700	540
S_A20	1350	270	0	2700	540
V_S10	1215	0	135	2700	540
V_S20	1080	0	270	2700	540
V_S30	945	0	405	2700	540
V_A20	1350	0	270	2700	540

Tablica 1 / Table 1

CHEMICAL COMPOSITION OF BINDERS COMPONENTS [CALCIUM ALUMINATE CEMENT (CAC), GGBFS (S), SILICEOUS FLY ASH (V)], %
SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU GLINOWEGO (CAC) ORAZ DODATKÓW MINERALNYCH: GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO (S) ORAZ KRZEMIONKOWEGO POPIOŁU LOTNEGO (V)), %

OXIDE / TLENEK	CAC	V	S
Al ₂ O ₃	39.5	30.6	5.2
CaO	38.1	3.4	40.4
SiO ₂	4.8	47.5	41.4
Fe ₂ O ₃	14.0	7.3	0.6
SO ₃	0.6	1.4	1.5
MgO	0.3	2.2	5.9
TiO ₂	2.3	1.1	0.3
Na ₂ O	0.2	3.7	0.9
K ₂ O	0.1	2.2	0.3

Tablica 2 / Table 2

BASIC PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT AND ADDITIVES

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU GLINOWEGO ORAZ DODATKÓW MINERALNYCH

PROPERTY/WŁAŚCIWOŚĆ	CAC	V	S
compressive strength, MPa wytrzymałość na ściskanie, MPa after 6h	48.9	-	-
after 24h	62.6	-	-
density / gęstość, g/cm ³	2.95	2.13	2.71
specific surface, m ² /kg powierzchnia właściwa, m ² /kg	326	213	341

2. Materials and methods

2.1. Materials

Calcium aluminate cement fulfilling the PN-EN 14647 standard was used in experiments. GGBFS and siliceous fly ash from bituminous coal combustion (FA) were used as mineral additions. Additionally ground quartz was used as reference inert material. Chemical composition of CAC, GGBFS and FA are presented in Table 1. Basic properties of these additives are presented in Table 2. Compositions of mortars used in experiments are presented in Table 3.

2.2. Methods

Mortars were prepared in standard cement mortar mixer. Consistency of mortars was measured according to PN-EN 1015-3:2000 (cone flow). Entrapped air content was measured according to PN-EN 1015-7:2000 (pressure method). Samples were cured in water at 20°C. Compressive strength was measured using modified PN-EN 196-1:2006 procedure. Modifications were as follows: dimensions of bars were 2.5 cm x 2.5 cm x 10 cm, cement/sand ratio was 1:2 and water/cement ratio was equal to 0.4, according to recommendation of PN-EN 14647:2005. The amount of sand

3. Wyniki

Zastąpienie cementu glinowego mielonym granulowanym żużlem wielkopieczowym w zakresie 10% i 30% nie powoduje znacznych zmian konsystencji zaprawy. Natomiast dodatek 20% powoduje z kolei spadek konsystencji. Spadek ten jest nieco większy od spowodowanego dodatkiem popiołu lotnego [rysunek 1]. Wiąże się to prawdopodobnie z podobieństwem właściwości żużla do cementu glinowego [gęstość, powierzchnia właściwa] w porównaniu z popiołem lotnym. Zastąpienie cementu glinowego popiołem lotnym krzemionkowym powoduje zwiększenie konsystencji zaprawy, mierzonej średnicą rozplwy. W tym przypadku obserwuje się maksimum dla 20% cementu zamienionego popiołem.

Widać, że popiół lotny w porównaniu z żużlem zdecydowanie korzystniej wpływa na konsystencję zaprawy. Wiąże się to z jednej strony z wodożądnością popiołu, a z drugiej z występowaniem maksimum konsystencji w przypadku popiołu. Dodatkową rolę odgrywać może wzajemne upakowanie ziaren spoiwa w zaczynie, osiągające prawdopodobnie maksimum w przypadku 20% zastąpienia cementu popiołem.

Obecność dodatków mineralnych ma mały wpływ na zawartość powietrza w zaprawach z cementu glinowego. W przypadku popiołu lotnego uzyskane zawartości powietrza są nieznacznie mniejsze niż w przypadku żużla. Wiązać to można z lepszą konsystencją

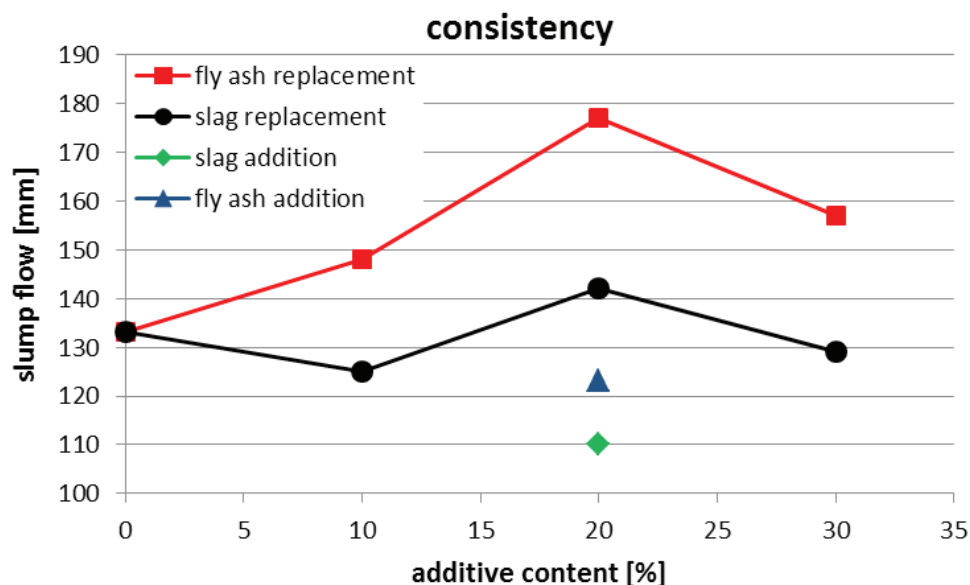


Fig. 1. Influence of mineral additives on the consistency of fresh CAC mortars

Rys. 1. Wpływ dodatków mineralnych na konsystencję zapraw z cementu glinowego

and water in all mortars was 2700 g and 540 g respectively. Calorimetric measurements were performed with isothermal calorimeter at 20°C. Tests were conducted on pastes. The amount of cement used was 20 g and water/cement ratio was 0.4.

3. Results

Replacement of CAC with GGBFS in the range 10 – 30% does not cause significant changes in consistency of fresh mortar. Addition of 20% cause decrease of cone flow. This drop of consistency due to slag addition is lower comparing to the one caused by fly ash [Fig. 1].

It can be explained by the fact that slag is in general more similar to CAC [density, specific surface] than fly ash. Replacement of CAC with fly ash leads to the increase in consistency measured with cone flow [Fig. 1]. In that case maximum of consistency was for 20% replacement. Results show, that fly ash influence consistency of CAC mortars more advantageously comparing to GGBFS. It can be associated with water demand of fly ash. On the other hand, maximum addition shows, that particle packing can be a factor influencing consistency, and for 20% replacement it reaches maximum.

Presence of mineral additives do not influence the entrapped air content

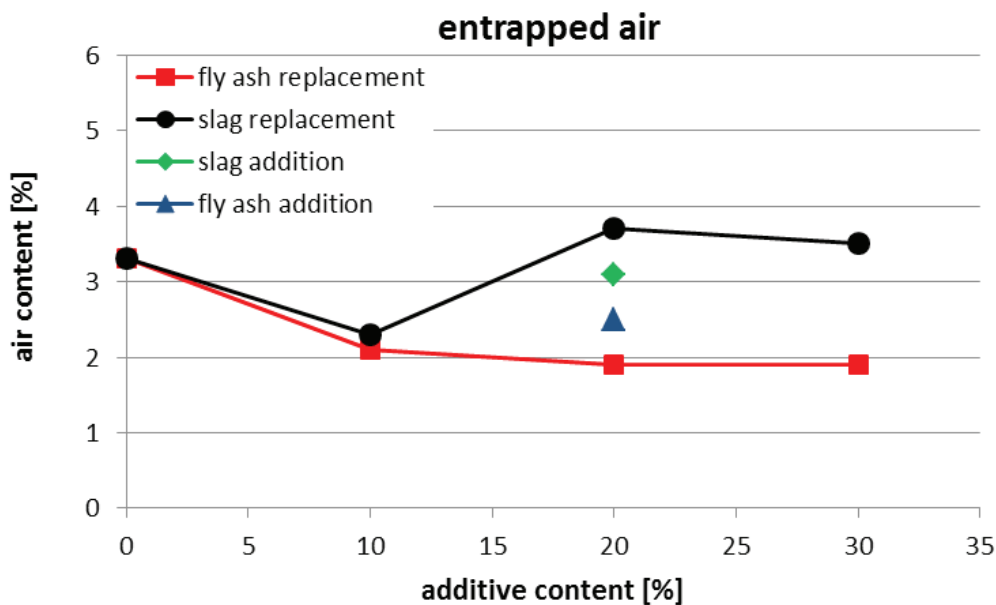


Fig. 2. Influence of mineral additives on entrapped air content in fresh CAC mortars

Rys. 2. Wpływ dodatków mineralnych na zawartość powietrza w zaprawach z cementu glinowego

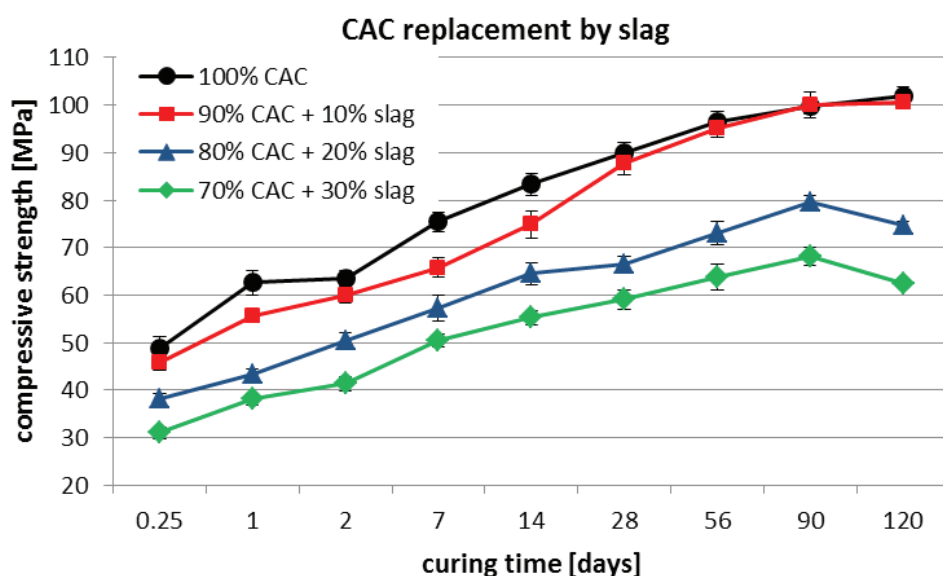


Fig. 3. Effect of CAC replacement by GGBFS on compressive strength of mortars

Rys. 3. Wpływ zastępowania cementu glinowego mielonym żużlem wielkopieczowym na wytrzymałość zapraw

zapraw z popiołem.

Rysunek 3 przedstawia wpływ zastępowania cementu glinowego mielonym żużlem wielkopieczowym na wytrzymałość zapraw. Zauważyć można, iż w przypadku 10% żużla zmiany wytrzymałości są stosunkowo niewielkie i zachodzą w okresie do 28 dni dojrzewania. W późniejszym okresie nie obserwuje się spadku wytrzymałości, w porównaniu do próbki kontrolnej. Z kolei zastąpienie 20% i 30% cementu glinowego żużlem prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości w całym badanym okresie. Dodatkowo, występuje spadek wytrzymałości pomiędzy 90 a 120 dniem dojrzewania. Świadczy to o przyspieszonym, w porównaniu z próbką odniesienia i próbką z 10% żużla, następowaniu zjawiska konwersji.

Na rysunku 4 pokazano wpływ krzemionkowego popiołu lotnego na wytrzymałość zapraw.

W przypadku popiołu występują różnice w porównaniu z wpływem żużla wielkopieczowego. Już zastąpienie 10% cementu popiołem powoduje znaczne zmniejszenie wytrzymałości. Wpływ zastąpienia 20% i 30% cementu jest zbliżony do tego jaki wywołuje żużel. W przypadku popiołu każdy badany dodatek powodował zmniejszenie wytrzymałości pomiędzy 90 a 120 dniem hydratacji. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że różny wpływ żużla i popiołu występuje przede wszystkim w przypadku małego dodatku. Jednak z tego porównania wynika, że żużel wykazuje większą reaktywność w mieszaninie z cementem glinowym.

Zastąpienie części cementu dodatkiem powoduje wzrost efektywnego stosunku wody do cementu. Wydaje się to głównym powodem zmniejszenia wytrzymałości zapraw, związanego z procesem konwersji. Jednak prawdopodobnie zmniejszenie stosunku w/c nie jest jedynym powodem zmniejszenia wytrzymałości. Jak pokazały wyniki pomiarów zaprawy z dodatkiem 20% żużla wielkopieczowego, lub krzemionkowego popiołu lotnego (rysunek

in mortars significantly [Fig. 2]. In the case of fly ash obtained results are slightly lower, comparing to those obtained for slag. It can be connected with higher consistency of fly ash containing mortars.

Fig. 3 presents the influence of CAC replacement by GGBFS on compressive strength of mortars. It can be noticed, that in the case of 10% replacement, changes in compressive strength are relatively low and can be observed in the period up to 28 days of curing. Later, there are no strength loss, comparing to control sample. 20 and 30% replacement of cement by GGBFS is causing the decrease of compressive strength in whole investigated period. Additionally, what is important, a sudden drop of strength was occurred between 90 and 120 days of curing. It means that, for

mortars in which 20% and 30% of cement was replaced conversion process is accelerated, comparing to reference mortar and with 10% of CAC replacement mortars. In Fig. 4 the influence of CAC replacement by fly ash on compressive strength of mortars is shown. Some differences was found comparing to CAC replacement by slag. In the case of fly ash 10% replacement is sufficient to cause significant decrease in strength.

Replacement of 20% and 30% of CAC with fly ash results in similar changes to those caused by slag. In the case of 20% and 30% CAC replacement with fly ash, all investigated mortars exhibited drop in strength, after 90 and 120 days of water curing. On the basis of obtained results it can be concluded, that differences between the influence of slag and fly ash occur mainly for low dosages. Comparing these two additives, it can be concluded, that slag is more reactive in the system with CAC than fly ash, which is obvious if we take into account that in CAC paste there is $\text{Al}(\text{OH})_3$ instead of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Replacement of a part of CAC with mineral addition causes increase in effective water/cement ratio. It seems to be the main reason for the decrease in strength, due to conversion process. Increase of w/c ratio probably is not the only reason of conversion acceleration. Results of compressive strength tests for mortars with 20% addition of GGBFS or siliceous fly ash [Fig. 5] showed that in the case of fly ash addition, despite of constant w/c ratio, it causes decrease in strength between 90 and 120 days of curing. It shows that there are additional phenomena than increase of effective water/cement ratio, which promote conversion. Similar effect was not observed in the case of slag.

In order to estimate the influence of GGBFS and siliceous fly ash on compressive strength, the results for these additives were compared with compressive strength of two mortars which

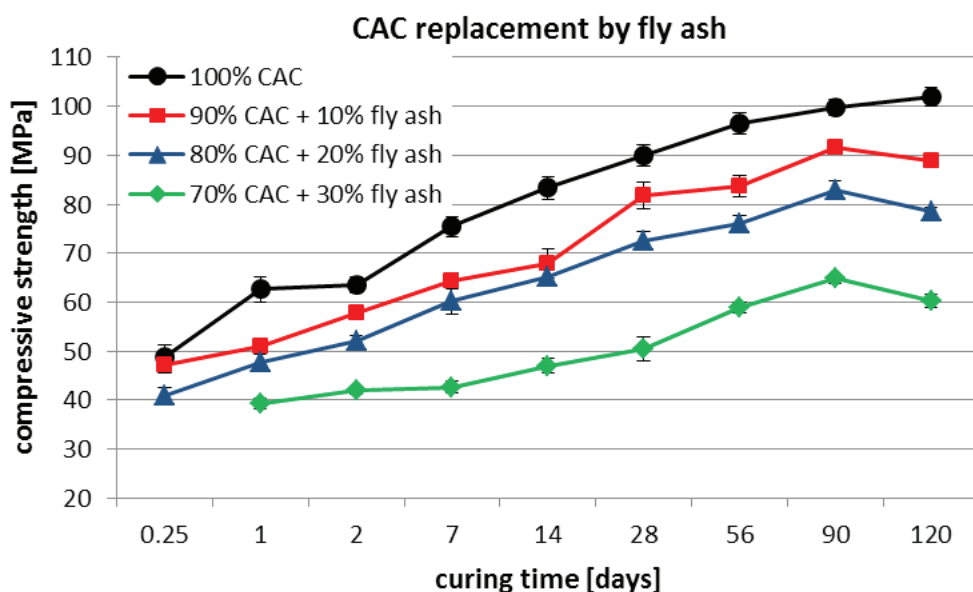


Fig. 4. The influence of CAC replacement by siliceous fly ash on compressive strength of mortars

Rys. 4. Wpływ zastępowania cementu glinowego krzemionkowym popiołem lotnym na wytrzymałość zapraw

5) w przypadku tego drugiego, pomimo zachowania stałego stosunku w/c, występuje zmniejszenie wytrzymałości pomiędzy 90 a 120 dniem dojrzewania. Zależność ta nie występuje w przypadku żużla wielkopieczowego.

W celu oceny aktywności popiołu lotnego oraz mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego porównano wytrzymałości zapraw w przypadku 20% zastępowania cementu przez te dodatki z wytrzymałościami zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono mielonym piaskiem kwarcowym oraz zaprawy ze zmniejszoną o 20% zawartością cementu, bez zmiany ilości wody (rysunek 6). Wyniki wykazują, iż zarówno żużel jak i popiół lotny zapewniają większą wytrzymałość w porównaniu z mielonym kwarcem i zaprawą z mniejszą zawartością cementu. Różnica jest szczególnie widoczna w przypadku zmian wytrzymałości w przedziale 56-90 dni. Podczas gdy zaprawy z popiołem lotnym i żużlem wykazują wzrost wytrzymałości, zaprawy z kwarcem i zmniejszoną zawartością cementu powodują spadki wytrzymałości. Wyjaśnienie przyczyn tych różnic wymaga dalszych badań.

Badania wytrzymałości pozwoliły oceniać postęp hydratacji przede wszystkim w dłuższych okresach, w przypadku wczesnych zmian hydratacji jako metodę zastosowano mikrokalorimetrię. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych prowadzą do wniosku, że w

contained "inert" additive. First one is mortar with 20% replacement of CAC by ground quartz. Second one is the mortar with 20% lower CAC content, without change of w/c ratio [Fig. 6]. Obtained results indicate that both GGBFS as well as fly ash exhibit higher effect on CAC mortars, comparing to ground quartz as well as the mortar, with reduced cement content. The difference is visible in the case of strength development, in the period between 56 and 90 days. Mortars with slag and fly ash show strength development, while mortars containing ground quartz and those with reduced CAC content exhibit drops in strength. It shows that both GGBFS and fly ash replacing 20% of CAC are causing some strength development, but explanation of the reasons need further research.

Strength tests allowed to obtain some indirect information about hydration processes, in longer period. In order to investigate the hydration at early age, calorimetric method was applied. An interesting information from calorimetric measurements is that there is no correlation between heat evolved during hydration and compressive strength of mortars after 24 hours [Fig. 7]. On the basis of this observation one can infer, that the nature of microstructure formed during hydration process of CAC mortars without additives probably differs of CAC mortars microstructure containing additives. It is confirmed by the same degree of hydration, expressed by the heat of hydration, and simultaneously different compressive

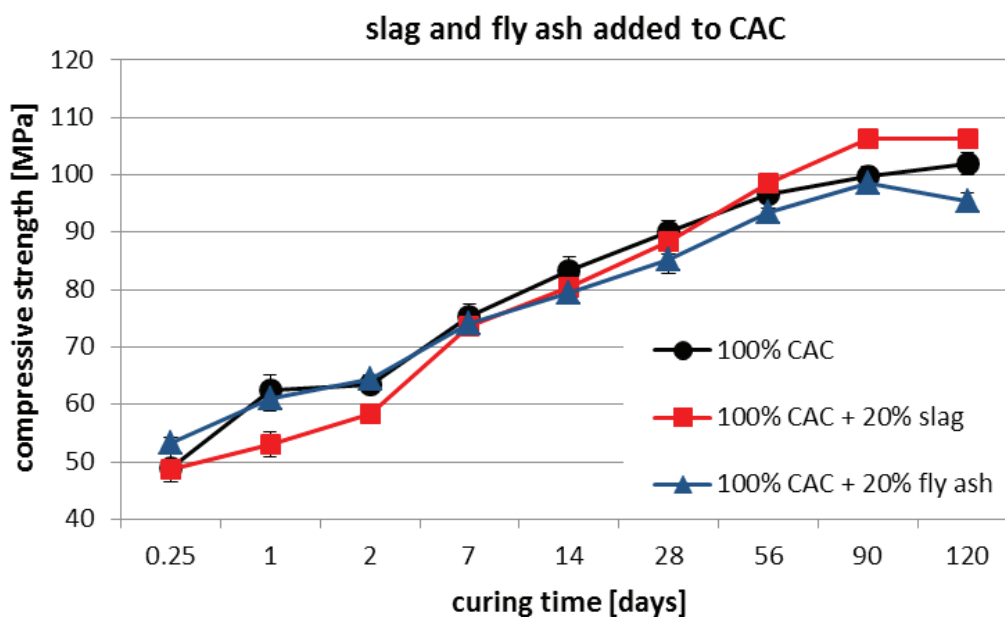


Fig. 5. Influence of GGBFS and siliceous fly ash addition on compressive strength of CAC mortars

Rys. 5. Wpływ 20% dodatku mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego oraz krzemionkowego popiołu lotnego na wytrzymałość zapraw z cementu glinowego

przypadku zapraw z dodatkami mineralnymi nie występuje korelacja ciepła hydratacji z wytrzymałością zapraw. Jest to prawdopodobnie wpływ mikrostruktury, która różni się w przypadku hydratacji zaprawy z cementu glinowego bez dodatków, ponieważ przy tym samym stopniu przereagowania mierzonym ciepłem hydratacji wykazuje ona inną wytrzymałość.

4. Wnioski

Wyniki doświadczalne pozwoliły na określenie wpływu krzemionkowego popiołu lotnego oraz mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego na podstawowe właściwości zapraw z cementu glinowego. Zastąpienie cementu glinowego popiołem lotnym prowadzi do poprawy konsystencji i nieznacznego spadku zawartości powietrza w zaprawach. Zastępowanie cementu żużlem powoduje nieznaczne zmiany konsystencji oraz zawartości powietrza. Ogólnie wprowadzenie tych dodatków jako zamienników cementu prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości zapraw. Wyjątkiem są wytrzymałości po 90 i 120 dniach w przypadku zastąpienia 10% cementu żużlem wielkopieczowym. W tym przypadku nie występuje również przyspieszony spadek wytrzymałości, związany z procesem konwersji. Podstawową przyczyną przyspieszenia procesu konwersji w zaprawach z cementu z dodatkami jest prawdopodobnie wzrost efektywnego stosunku w/c. Prawdopodobnie nie jest to jednak czynnik jedyny.

Żużel zastępujący część cementu glinowego spowodował wzrost wytrzymałości po 56 dniach i w późniejszym okresie. Porównanie wpływu popiołu lotnego oraz żużla z obojętnym dodatkiem mielonego kwarcu wykazało, iż badane dodatki nie są obojętne i mają mniejszy wpływ na konwersję, oraz pozwalają na uzyskanie nieco większych wytrzymałości.

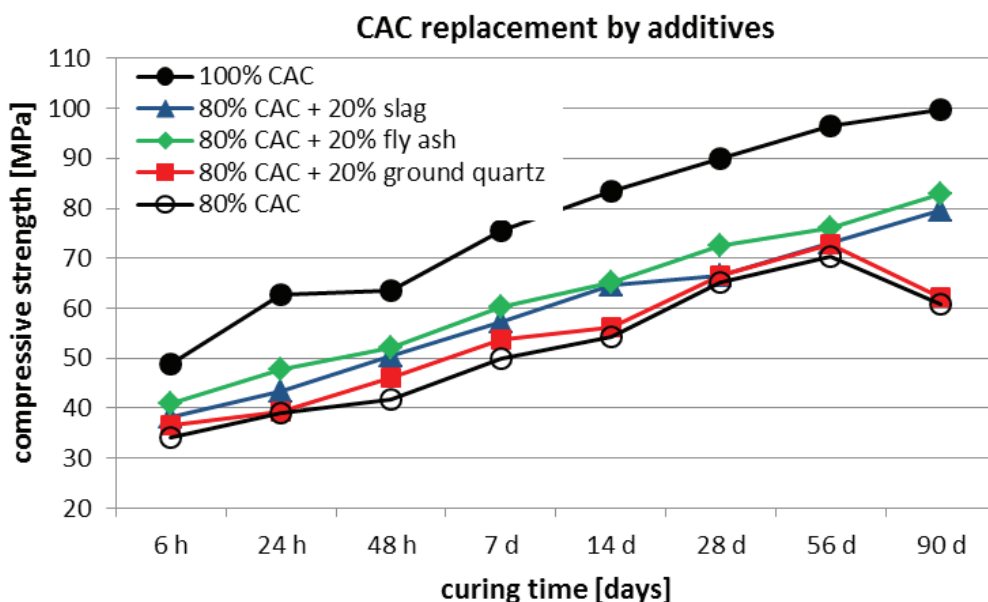


Fig. 6. Influence of 20% CAC replacement with various mineral additives on compressive strength of mortars.

Rys. 6. Wpływ 20% zastąpienia cementu glinowego dodatkami mineralnymi na wytrzymałość zapraw

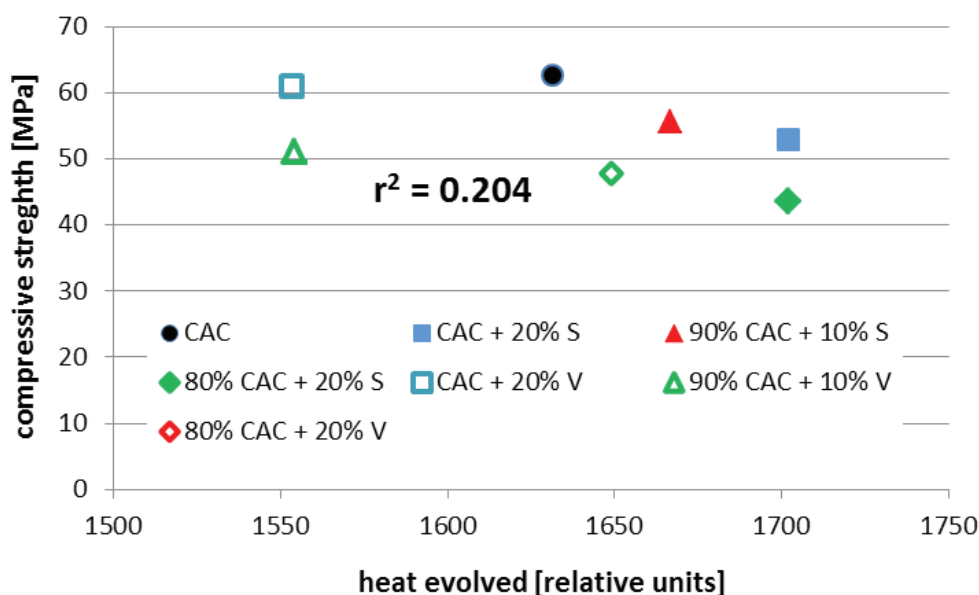


Fig. 7. Correlation between compressive strength of mortars and total hydration heat evolved by the CAC paste

Rys. 7. Korelacja ciepła hydratacji zaczynu z wytrzymałością na ściskanie zapraw

strengths, depending on the content and type of mineral addition.

4. Conclusions

The results of investigations are showing that the replacement of CAC by siliceous fly ash leads to the increase of mortar consistency and slight decrease in entrapped air content. However, replacement of CAC by slag only slight changes in consistency of mortars is causing, as well as in entrapped air content. Replacement of CAC by these both additives leads to decrease in strength of mortars. CAC mortars in which 10% slag was replacing

Literatura / References

1. C.M. George. "Industrial Aluminate Cements" in *Structure and Performance of Cements*, ed. P. Barnes, Applied Science Publishers, London 1983, pp. 415-470
2. J. Bensted "High alumina cement - Some important aspects" *Cement Wapno Beton*, **78**, 215-223 (2011)
3. J. Malolepszy, Ł. Kotwica, Z. Konik, R. Żak "Rapid-hardening cements with addition of anhydrite-lime sinters" *Cement Wapno Beton* **81**, 40-45 (2014)
4. M. Niziurska, J. Malolepszy, "The influence of lithium carbonate on the properties of calcium aluminate cement" *Cement Wapno Beton*, **81**, 275-281 (2014)
5. A. Bochenek, "Properties of zinc phase and its influence on hardening of calcium aluminate cement" *Cement Wapno Beton*, **80**, 370-377 (2013)
6. K. Quillin, G. Osborne, A. Majumdar, B. Singh, "Effect of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes" *Cem. Concr. Res.*, **31**, 627-632 (2001)
7. K. Quillin, G. Osborne, A. Majumdar, B. Singh, "Properties of BRECEM. Ten-year results" *Cem. Concr. Res.* **29**, 429-433 (1999)
8. Ö. Kırca, O. Yaman, M. Tokyay, "Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends" *Cem. Concr. Comp.* **35**, 163-170 (2013)
9. L. Cussino, A. Negro, "Hydration of aluminous cement in the presence of silice and calcareous aggregate" 7th ICCO Paris, V-62 (1980)
10. G. Puerta-Falla, A. Kumar, L. Gomez-Zamorano, M. Bauchy, N. Neithalath, G. Sant "The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement" *Constr. Build. Mater.*, **96**, 657-665 (2015)

cement presented an exception, since after 90 and 120 days its strength was higher than of mortar without slag. In that case also no acceleration of conversion has been observed. The reason of conversion acceleration seems to be probably caused by the increase of real water/cement ratio. However, in the case of fly ash added to CAC mortar without change of water/cement ratio the acceleration of conversion was also noted. Slag added to CAC caused the increase of compressive strength after 56 days of hydration and for longer period too. Comparison of slag and fly ash effects with inert ground quartz showed, that investigated additives are allowing to obtain higher compressive strength as well as have the lower influence on conversion process.

Work was supported by project ERA-NET-ERA-MIN/01/2014.