

Właściwości fazy cynkowej oraz jej wpływ na twardnienie cementu glinowego

Properties of zinc phase and its influence on hardening of calcium aluminate cement

1. Wstęp

Ten artykuł rozwija dotychczasowe doświadczenia związane początkowo z wpływem dużej zawartości ZnO w klinkierze oraz z badaniami faz cynkowych syntetyzowanych w laboratorium, w niewielkich ilościach (1, 2).

Warto przypomnieć, że na wzrost zawartości metali ciężkich w klinkierze cementowym ma wpływ coraz szersze wykorzystywanie paliw alternatywnych w jego produkcji. Paliwa alternatywne stosuje się na całym świecie i w związku z tym, znaczenie metali ciężkich w technologii cementu wzbudza duże zainteresowanie (3-12).

W przypadku cynku największy wpływ na jego sumaryczną ilość w klinkierze ma stosowanie zużytych opon oraz dodatków żelazonośnych, w postaci pyłów wielkopieczowych. Znane jest opóźniające proces hydratacji cementu działanie cynku zawartego w klinkierze, szczególnie w przypadku dużej, często przekraczającej 1% masowy, zawartości tego metalu (6, 7, 13-16). Jak wykazali Bolio-Arceo i Glasser (10), przy mniejszych ilościach cynk tworzy roztwory stałe ze wszystkimi fazami w klinkierze, natomiast po przekroczeniu zawartości 0,7% tworzy własną fazę $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (1). Barbanyagre i in. (17) opisali ją jako $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, w której część cynku może być zastąpiona magnezem. Nie wykluczono również powstawania w takich warunkach fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Przy jeszcze większym udziale ZnO (1,5%) stwierdzono powstawanie fazy $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ (3).

Przeprowadzone dotychczas badania, w których poza autorką niniejszej pracy uczestniczyli także W. Kurdowski, A. Matusiewicz oraz H. Szelaąg (1, 2), obejmowały analizy klinkieru o dużej zawartości Zn oraz opisanych powyżej faz cynkowych. Już po publikacji pierwszej pracy zdecydowano o rozszerzeniu badań o wpływ wybranej fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ na właściwości cementów portlandzkiego i żuźlowego, tego ostatniego bez dodatku gipsu. W obu przypadkach stwierdzono, nie opóźnienie, a przyspieszenie hydratacji cementów [przy dodatku $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ odpowiadającemu

1. Introduction

This paper is a development of the previous studies of Portland cement clinker with higher zinc content and of works concerned the zincate-aluminate calcium phase synthesized in laboratory and added in different quantities to different cements (1, 2).

It should be reminded that the increase of the heavy metals content in industrial clinkers is linked with the use of alternative fuels in its production. These fuels are used all over the world and it causes the increased studies of heavy metals in Portland cement Technology (3-12).

From different heavy metals it is zinc which content in clinkers is drastically increased, which is linked with the use of old tires and iron bearing correction additive to raw mix, in the form of blastfurnace dust. The influence of zinc as a retarder of Portland cement setting is well known, particularly at its high content, close to 1 mass % (6, 7, 13-16). As Bolio-Arceo and Glasser (10) have shown at lower content, zinc is formed solid solutions with all clinker phases, however, when zinc content became higher than 0,7%, the own phase $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ is formed (1). Barbanyagre et al. (17) established its composition as $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, in which part of zinc ions can be substituted by magnesium. Also the formation of another phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ was also not excluded. At significantly higher zinc content, namely 1.5% of ZnO the phase $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ can be formed too (3).

Up to-date conducted research, in which also other authors have participated (1, 2) embraced clinkers analysis, reach in zinc, as well as aforementioned zinc phases. Just after the first work the decision was taken to include in the studies the influence of selected phase, namely $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, on the properties of Portland and slag cements. In both cases not the retarding, but the accelerating effect of these cement setting was found, when the content of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase was equal to 1.5% of Zn in Portland cement and 2% of Zn in slag cement, without gypsum (2). The accelerating effect was caused by formation of ettringite, in the case of Portland cement,

1,5% Zn w cemencie portlandzkim i 2% Zn w cemencie żuźlowym (2)] związane z tworzeniem się ettringitu [cement portlandzki] lub uwodnionego glinianu wapnia [cement żuźlowy]. 2% dodatek Zn w cemencie [pochodzący z fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$], spowodował także prawie dziewięciokrotne pogorszenie wytrzymałości na ściskanie cementu portlandzkiego po 2 dniach w porównaniu do cementu bez dodatku tej fazy, jednak wyniki 28 dniowe nie różniły się już od cementu referencyjnego. Natomiast w przypadku cementu żuźlowego, z taką samą ilością dodatku fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ jak w cemencie portlandzkim, wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach była ponad dwukrotnie niższa niż cementu referencyjnego i nie wzrosła aż do 28 dnia, co w efekcie dało prawie sześciokrotnie niższy wynik.

W związku z interesującymi wynikami ostatnich badań, postanowiono objąć doświadczeniami wpływ fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ na właściwości cementu glinowego. Przeprowadzono także badania właściwości wiążących samej fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Wyniki obu tych doświadczeń są przedstawione w niniejszym artykule.

2. Materiały i metody

Fazę cynkano-glinianu wapniowego $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ uzyskano prażąc odpowiednio przygotowaną mieszaninę surowców [wodorotlenki wapnia i glinu oraz tlenek cynku, wszystkie odczynniki cz.d.a.] w dużym okresowym piecu laboratoryjnym. Prażenie trwało przez 70 h, w tym przez 10 h w temperaturze 1360°C. Wykorzystanie dużego pieca laboratoryjnego było możliwe dzięki uprzejmości Zakładu Materiałów Ogniotrwałych w Ropczycach. Rentgenogram otrzymanej fazy wykazał śladowe zanieczyszczenie tlenkiem cynku.

Do badań wykorzystano przemysłowy cement glinowy GÓRKAL 50, który stanowił cement referencyjny oraz mieszaninę tego cementu z dodatkiem 11,2% $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, co odpowiada 2% Zn w cemencie z tym dodatkiem.

Wszystkie badania podstawowych właściwości cementów przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami [PN-EN 196-3 – czas wiązania i wodożądność oraz PN-EN 196-1 – wytrzymałość na ściskanie i zginanie]. W badaniach zastosowano również rentgenografię oraz elektronową mikroskopię skaningową z mikroanalizatorem, natomiast zawartość jonów w roztworze oznaczono z wykorzystaniem emisyjnego spektrometru plazmowego, zgodnie z normą PN-EN 11885:2009 – ICP-OES.

3. Wyniki doświadczeń

3.1. Badania hydratacji fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Obserwacje fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ pod elektronowym mikroskopem skaningowym wykazały obecność kryształów o pokroju pseudoheksagonalnym [rysunek 1]. W bardzo niewielu obszarach występowały pojedyncze agregaty kolumnowe złożone z małych kryształków metalicznego cynku, wykrywalne przy dużym powiększeniu [rysunek 2].

or hydrated calcium aluminate, in the case of slag cement without gypsum. 2% of Zn [from $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$] added to cement caused almost ten-times decrease of the strength of Portland cement after 2 days of hardening, however, after 28 days the strength was practically the same as cement without this addition. In the case of slag cement with the same addition of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase [2% Zn] the strength after 7 days was two-times lower than the reference cement and was practically not increasing till 28 day, thus after this period of hardening the strength was almost six-times lower.

In connection with the interesting results of the last experiments it was decided to study the effect of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase on the properties of calcium aluminate cement. The binding properties of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase was also examined. The results of these experiments are presented in this paper.

2. Materials and methods

The phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ was synthesized by burning the raw mixture [hydroxides of calcium, aluminium and zinc oxide, analytically pure] in periodical laboratory furnace for 70 hours, during 10 hours at 1360°C. Usage of big periodical furnace was possible due to the kind help of Refractory Materials Plant in Ropczyce. X-ray diffraction of the product showed the traces of zinc oxide.

The calcium aluminate cement was an industrial product GÓRKAL 50, which was a reference material for the examination of this cement with 11,2% $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ addition, which represented 2% of Zn.

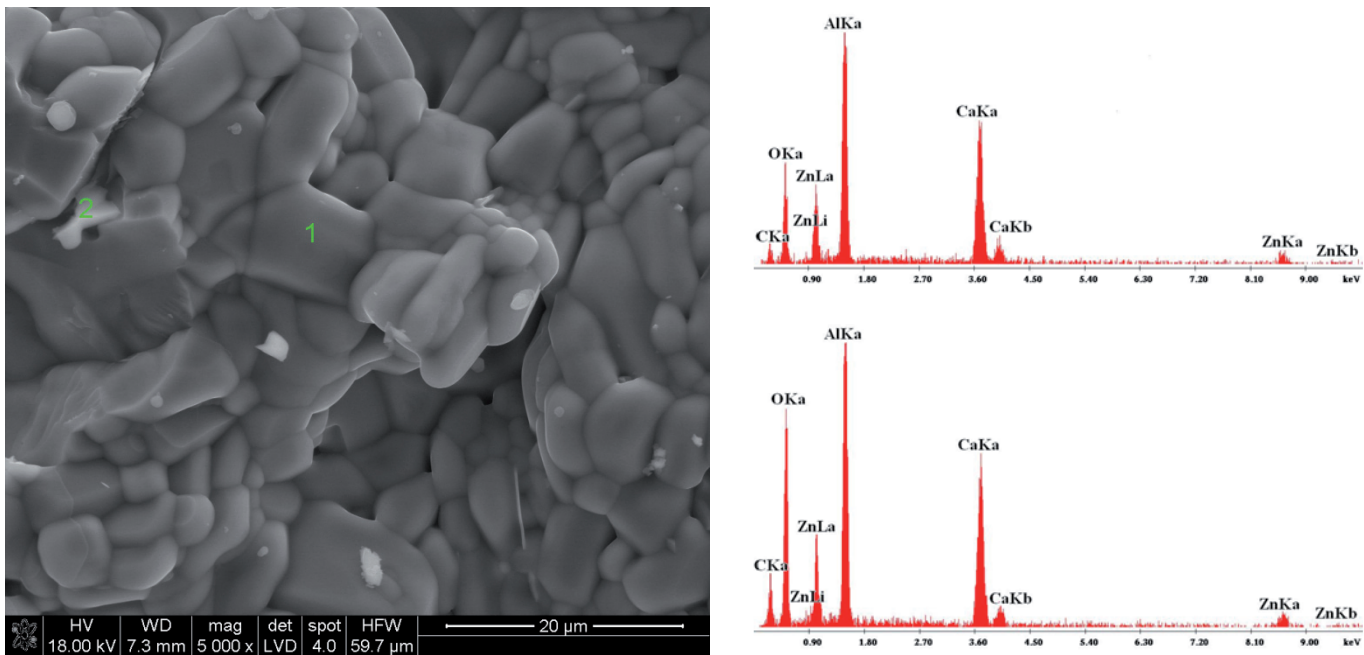
All basic cements properties were determined according to the standards [PN-EN 196-3 – setting time and water demand, as well as PN-EN 196-1 – compression and bending strength]. In the studies the X-ray diffraction and electronic scanning microscopy was used; the ions concentration in the solution was determined with plasma emission spectrometer, according the standard PN-EN 11885:2009 – ICP-OES.

3. Experimental results

3.1. Hydration of the phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

The examination of the phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ under the electron scanning microscope revealed the presence of pseudo-hexagonal crystals [Fig. 1]. In very few regions the singular column's conglomerates of small crystals of metallic zinc were observed, which can be found in the case of high magnification [Fig. 2].

The binding properties of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase with a specific surface area of 300 m²/kg [tables 1 and 2] examination has shown that it has relatively quick set, however, fulfilling the requirement of the standard PN-EN 196-3. The strength after 2 days of hardening was good, however, its development till 28 day was low then this cement did not fulfill the standard requirement for 32.5 class. Its strength is a little lower, equal to 31,2 MPa.



Rys. 1. Kryształy fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ z mikroanalizą rentgenowską w punktach 1 i 2

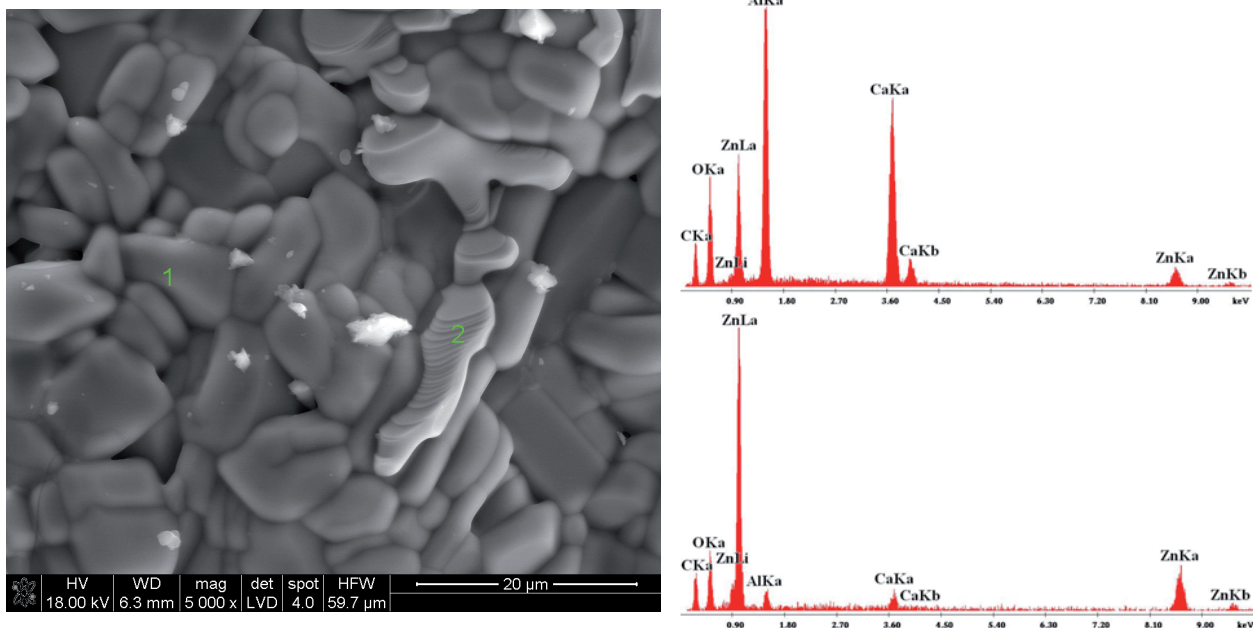
Fig. 1. $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ crystals with X-ray microanalysis in points 1 and 2

Badania właściwości wiążących fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, o powierzchni właściwej wynoszącej $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ [tablice 1 i 2] wykazały, że wyróżnia się ona stosunkowo szybkim wiązaniem, jednak spełniającym wymagania normy PN-EN 196-3. Wytrzymałość po 2 dniach twardnienia jest znaczna, jednak jej przyrost do 28 dni jest niezbyt duży, tak że cement ten nie spełnia wymagań normowych dla klasy 32,5. Jego wytrzymałość jest nieznacznie niższa i wynosi $31,2 \text{ MPa}$.

Oznaczono także rentgenograficznie zmiany składu fazowego zaczynu z $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, poczynając od 6 h godzin hydratacji, a kończąc po 28 dniach twardnienia [rysunek 3]. Na tym rysunku wymieniono wszystkie okresy, po których jakościowo oznaczono

The phase composition change of the $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase was determined with X-ray diffraction, starting at 6 h, until 28 days of hydration [Fig. 3]. On this figure all periods of qualitative paste phase determinations by X-ray diffraction analysis are shown. After 12 hours of hydration in the air of 100% of RH the samples were demoulded and placed in water. In all this period the samples were protected against atmospheric CO_2 , but this protection was not sufficient as it can be seen from their phase composition [Fig. 3].

After 6 hours of hydration on the XRD diffraction pattern the peaks of three hydrates can be found, namely:



Rys. 2. Mikrofotografia fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ i mikroanalizy rentgenowskie w punktach 1 i 2

Fig. 2. Micrograph of the phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ and X-ray microanalysis in points 1 and 2

Tablica 1/Table 1

CZAS WIĄZANIA I WODOŻĄDNOŚĆ FAZY $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, CEMENTU GLINOWEGO I CEMENTU GLINOWEGO Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$
 SETTING TIME AND WATER DEMAND OF $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ PHASE, CALCIUM ALUMINATE CEMENT AND THIS CEMENT WITH ADDITION OF $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Próbka Sample	Czas wiązania, min Setting time, min		Wodożądność Water demand
	Początek Initial	Koniec Final	
Faza $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase	50	111	24,15%
Cement glinowy + 2% Zn jako $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ Calcium aluminate cement + 2% Zn added as $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$	140	223	25,04%
Cement glinowy Calcium alumina cement	238	283	23,04%

Tablica 2/Table 2

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE I ZGINANIE CEMENTU GLINOWEGO, CEMENTU GLINOWEGO Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ORAZ FAZY $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$
 COMPRESSIVE AND BENDING STRENGTH OF $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, CALCIUM ALUMINATE CEMENT AND THIS CEMENT WITH $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ PHASE

Próbka Sample	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa			Wytrzymałość na zginanie, MPa Flexural strength, MPa		
	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days
Faza $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase	19,4	28,0	31,2	3,4	5,4	5,4
Cement glinowy + 2% Zn jako $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ Calcium aluminate cement + 2% Zn added as $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$	41,2	53,1	69,2	6,2	6,9	7,1
Cement glinowy High alumina cement	59,5	65,7	80,9	7,9	8,8	9,3

składy zaczynów. Po 12 godzinach hydratacji w powietrzu o 100% WW próbki zaczynu rozformowano i przeniesiono do pojemnika z wodą. W całym tym okresie próbki starano się zabezpieczyć przed działaniem atmosferycznego CO_2 , jak jednak wynika z ich składu fazowego [rysunek 3] nie w pełni się to udało.

Po 6 godzinach hydratacji na rentgenogramie zaczynu występowały refleksy trzech hydratów, a mianowicie $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oraz dwie fazy karboglinianowe $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po 48 godzinach zaobserwowano pojawienie się fazy $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, której intensywność refleksów wzrastała aż do 28 dnia hydratacji, to znaczy do końca badań.

Obok tych trzech hydratów piki o dużej intensywności pochodziły od fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, której ilość malała stopniowo z czasem hydratacji, jednak jej znaczna zawartość utrzymała się do końca badań, to znaczy do 28 dnia. Wskazuje to na mały stopień hydratacji cynkanoglinianu wapniowego, co wyjaśnia stosunkowo niewielki przyrost wytrzymałości po 28 dniach twardnienia.

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and two phases of carboaluminates $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$. After 48 hours the peaks of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ phase appeared, which intensity increased till 28 days of hardening, i.e. till the end of measurements.

Apart from these three hydrates, peaks of high intensity of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase were present and their intensity decreased gradually with hydration time, however, they remained till the end of measurement i.e. to 28 day. It means that the rate of this zinc phase hydration was low, which explains the low increase of strength after 28 days of hardening.

The microstructure of the $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ paste after 28 days of hardening on polished sections under electron scanning microscope is shown in Fig. 4 and 5. On this picture [Fig. 4] of the paste microstructure numerous grains of unhydrated $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase are shown, in the matrix composed of hydrated calcium aluminates. Some grains of mother phase are covered by the shells of hydrates, which grey colour is darker. Very seldom the light small crystals of metallic zinc can be found, however, present as traces.

In the Fig. 5 larger surface of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ paste is presented which gives more detailed picture of low degree of binder hydration.

The change of ions Zn^{2+} , Al^{3+} and Ca^{2+} with time of reaction of zinc phase with water in diluted paste at w/s ratio of 5 was determined. After water adding the sample was mixed during 9 minutes, then the suspension remained immobile for one minute and solid particles were underwent sedimentation process. 30 ml of solution, over the sediment, was used for analysis, and the liquid in the container was

completed. After chosen time i.e. 10, 20, 30, 45 and 60 minutes, these operations were repeated.

The same measurements of Zn^{2+} concentration, as a result of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase reaction with water were accomplished in one of earlier works (1). However, these measurements were related to the saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and in this condition zinc concentration was after 10 minutes ten-times higher than in present study and decreased continuously with time till the last measurement i.e. after 60 minutes.

The results of present study shown some changes of zinc ions concentration during the time of measurements, however, the difference between the first and the last analysis was low, only 8%. In the case of saturated lime solution this difference with time was 30%. It is the proof that the higher pH is a factor activating the zinc phase hydration.

Badania pod elektronowym mikroskopem skaningowym przeprowadzono na zglądach zaczynu z fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ 28 dniach twardnienia [rysunek 4 i 5]. Na pokazanym obrazie mikrostruktury zaczynu na rys. 4 widać bardzo liczne ziarna niezhydratyzowanej fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ w matrycy złożonej z uwodnionych glinianów wapnia. Niektóre ziarna fazy bezwodnej mają otoczki hydratów, wyraźnie różniące się ciemniejszym zabarwieniem. Występują także jasne kryształki metalicznego cynku, których zawartość była jednak śladowa.

Na rys. 5 przedstawiono powierzchnię tego samego zglądu jednak w mniejszym powiększeniu, dzięki czemu jeszcze bardziej widoczny jest niski stopień hydratacji fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po 28 dniach twardnienia.

Zmiany stężenia jonów Zn^{2+} , Al^{3+} i Ca^{2+} w czasie badano w roztworze wodnym przy $w/s = 5$. Po dodaniu wody próbkę mieszano przez 9 minut, po czym zawieszinę pozostawiano nieruchomą na 1 minutę, podczas której cząstki stałe ulegały sedymentacji. Do oznaczenia pobierano 30 ml roztworu z nad osadu, a kolejne 30 ml wody dolewano i powtarzano wyżej opisane czynności. Oznaczenia wykonano po 10, 20, 30, 45 i 60 minutach.

Analogiczne pomiary stężenia jonów Zn^{2+} w wyniku reakcji fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ z wodą wykonano w jednej z wcześniejszych prac (1). Badanie przeprowadzono jednak w nasyconym roztworze wodnym $\text{Ca}(\text{OH})_2$, w którym zawartość cynku po 10 minutach była pięciokrotnie wyższa niż w obecnych doświadczeniach i malała w czasie aż do ostatniego pomiaru, wykonanego po 60 minutach.

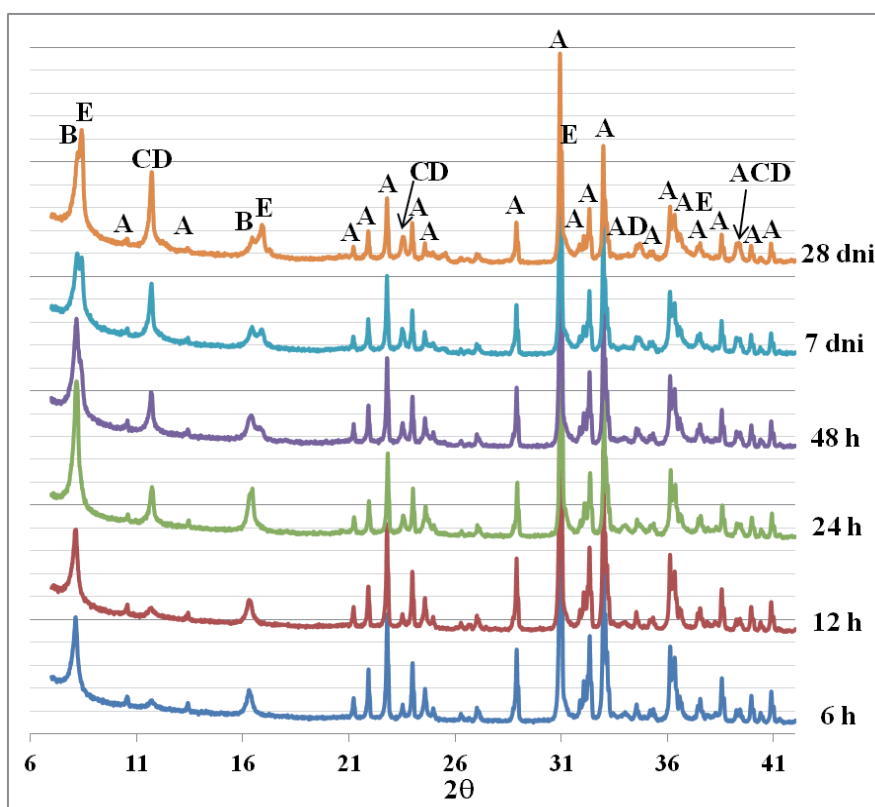
Powyższe wyniki wskazują na pewne wahania stężenia jonów cynku przez cały okres pomiaru, a więc w ciągu 60 minut, jednak różnica pomiędzy pierwszym a ostatnim oznaczeniem wynosi jedynie 8%, natomiast w przypadku roztworu nasyconego w stosunku

Tablica 3/Table 3

STĘŻENIE JONÓW Zn^{2+} , Al^{3+} ORAZ Ca^{2+} W FAZIE CIEKŁEJ ZACZYNU $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, PRZY STOSUNKU $w/s = 5$

THE IONS Zn^{2+} , Al^{3+} AND Ca^{2+} CONCENTRATIONS IN THE $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ PASTE LIQUID PHASE, w/s RATIO EQUAL 5

Czas, min Time, min	Zn^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}
	mg/dm ³		
10	2,736	694,3	652,7
20	2,297	680,0	643,8
30	2,414	655,1	578,3
45	1,600	614,0	586,5
60	2,530	689,8	582,6



Rys. 3. Rentgenogramy zaczynu z fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po różnych czasach hydratacji. A – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, B – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, D – $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, E – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$

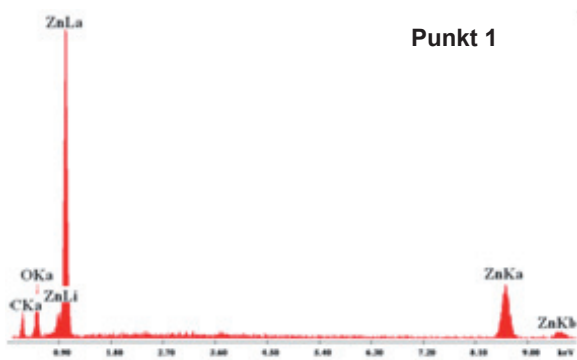
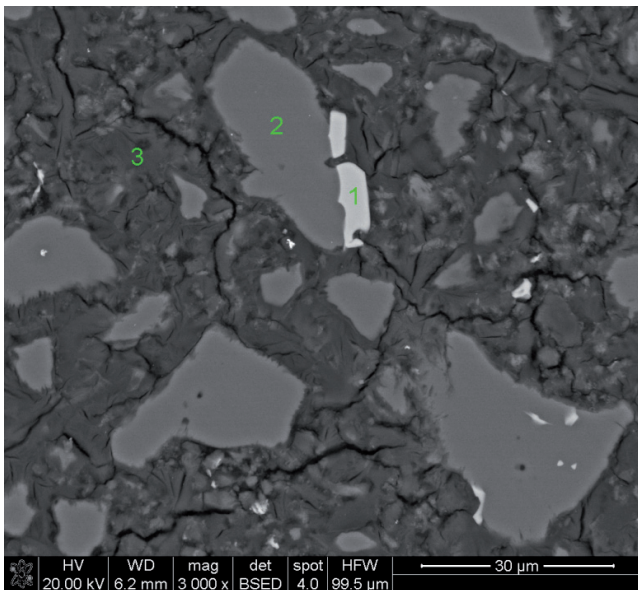
Fig. 3. XRD diffraction patterns of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ paste after different time of hydration. A – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, B – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, D – $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, E – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$

3.2. The influence of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase addition on the properties of calcium aluminate cement

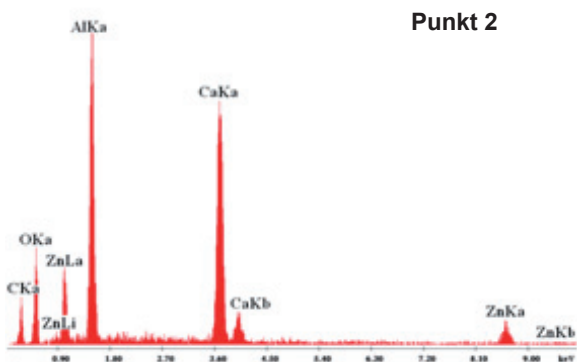
The determined properties of calcium aluminate cement and this cement with addition of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase are presented in tables 1 and 2. The results are showing that the addition of 2% of Zn as $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [11.2%], has the analogical effect on calcium aluminate cement as in the case of Portland cement, and slag cement without gypsum (2). The setting time is shorter, however, this effect is much higher on the initial setting time, but much lower on final setting time. The decrease of the strength of calcium aluminate with 11.2% of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ is also significant, however, what is important, the highest difference – about 30% in relation to reference cement – is occurring after 2 days of hardening and after 28 days this difference is two-times lower, equal to 15%.

In order to obtain more detailed information on calcium aluminate cement hydration and on this cement with 2% of zinc in form of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, the X-ray diffraction examination of these two cements after 72 h of hydration was applied. The results are presented in Fig. 6, where 1 is designed the sample of calcium aluminate cement, but as 2 this cement with $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase addition.

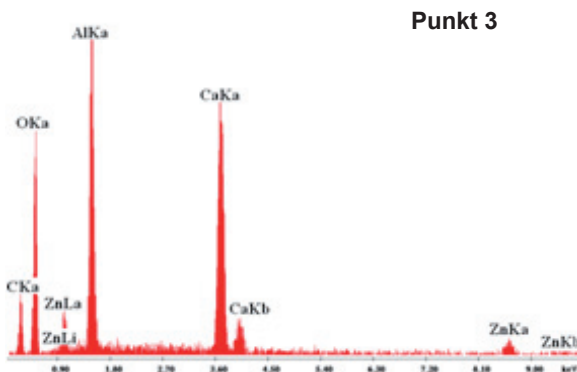
The comparison of the X-ray patterns of both samples [Fig. 6] shows that in the paste of calcium aluminate cement with zinc phase addition the peaks intensity of the hydrates C_2AH_8 and



Punkt 1



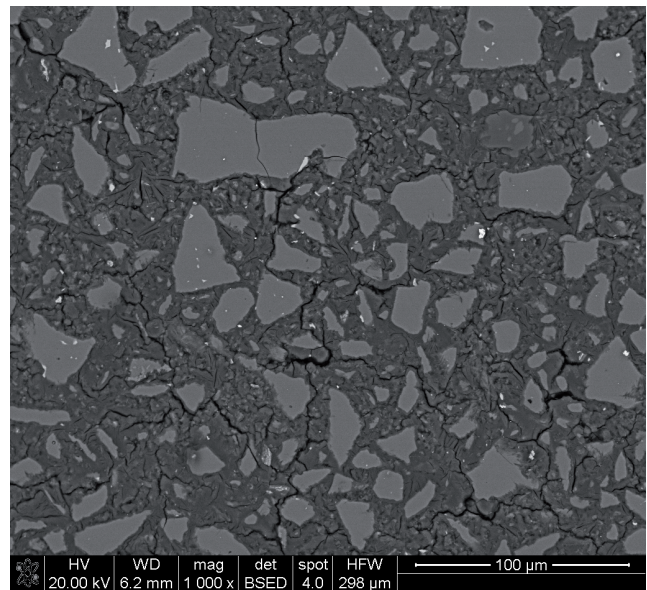
Punkt 2



Punkt 3

Rys. 4. Mikrofotografia zglądu przygotowanego z zaczynu fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po 28 dniach hydratacji wraz z mikroanalizami rentgenowskimi.

Fig. 4. Micrograph of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ paste polished section after 28 days of hydration, with X-ray microanalyses



Rys. 5. Powierzchnia zglądu przygotowanego z zaczynu fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po 28 dniach hydratacji

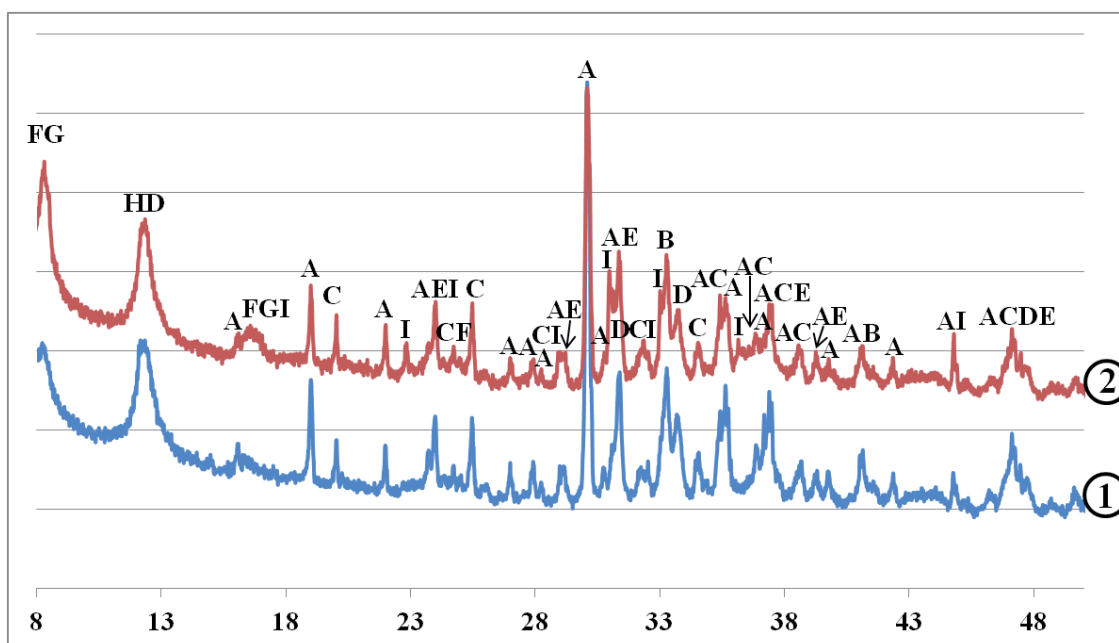
Fig. 5. Surface of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ paste polished section after 28 days of hydration

$3\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times\text{Ca}(\text{OH})_2\times 18\text{H}_2\text{O}$ is increasing. The first is one of the major phases of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ compound, which is evident also from Fig. 3, and the second shows the influence of calcium ions, introduced with zinc phase. The formation of this hydrate is rather untypical for calcium aluminate phase, as is also untypical the quite low content of CAH_{10} hydrate. But the drastically untypical is the content of C_3A in calcium aluminate cement, and the fact that it remained unhydrated till 72 h. On the basis of the peaks intensity of sample [2] it can be concluded that the effect of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase does not decrease the hydration rate of calcium aluminate cement. To explain the discrepancy of the strength of calcium aluminate cement with zinc addition and X-ray diffraction of both hydrated pastes, the further studies are needed.

4. Conclusions

The results of experiments can be summarized in the following manner:

The binding properties of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase can be defined as quick setting process, relatively high strength after 2 days of hydration and very low increase of strength between 7 and 28 days of hardening. It is caused by very low rate of hydration of zinc phase. The comparison of the composition of the solution diluted paste of this phase mixed with water and with saturated solution of lime, shows that in the first case the concentration of zinc ions is much lower. It can be linked with low pH of solution in the case of zinc phase suspension with water, not saturated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In the hydration of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase the hydrates of calcium aluminate are principally formed, which further decrease the lime concentration in the solution. It seems probable that low addition of calcium oxide will cause the acceleration of hydration of zinc



Rys. 6. Rentgenogramy próbek zaczynów z cementu glinowego [1] oraz cementu glinowego z 2% dodatkiem Zn w formie $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2]. Oznaczenia: A – CA, B – C_3A , C – CA_2 , D – C_4AF , E – $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Al},\text{SiO}_7]$, F – C_2AH_8 , G – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, H – CAH_{10} , I – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (dotyczy próbki 2)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the paste samples of calcium aluminate cement [1] and this cement with 2% of Zn addition as $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2] after 72 h of hydration. A – CA, B – C_3A , C – CA_2 , D – C_4AF , E – $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Al},\text{SiO}_7]$, F – C_2AH_8 , G – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, H – CAH_{10} , I – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (concerns sample 2)

do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ różnica ta wynosiła 30% (1). Stanowi to niewątpliwy dowód, że wyższe pH aktywuje proces hydratacji cynkanoglinianu wapnia.

3.2. Badania wpływu dodatku fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ na właściwości cementu glinowego

Wyniki badań właściwości normowych cementu glinowego oraz z dodatkiem $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ zebrano w tablicach 1 i 2. Wykazują one, że 2% dodatek Zn w formie fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, tak jak w przypadku cementu portlandzkiego i żuźlowego bez dodatku gipsu (2), również skraca czas wiązania cementu glinowego. To skrócenie jest znacznie większe w odniesieniu do początku wiązania, natomiast zdecydowanie mniej zaznaczone w przypadku końca wiązania. Zmniejszenie wytrzymałości cementu glinowego z dodatkiem 11,2% $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ jest także znaczne, jednak co istotne, największa różnica – około 30% w stosunku do cementu referencyjnego – występuje po 2 dniach twardnienia, natomiast po 28 dniach różnica ta jest dwukrotnie mniejsza i wynosi 15%.

W celu uzyskania pełniejszego obrazu zmian w przebiegu hydratacji cementu glinowego oraz cementu glinowego z 2% dodatkiem Zn z $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, zbadano rentgenograficznie obie próbki po 72 h hydratacji. Wyniki przedstawiono na rysunku 6, na którym 1 oznacza próbkę cementu glinowego, natomiast 2 – cement glinowy z dodatkiem fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$.

Porównując rentgenogramy obu próbek [rysunek 6] można stwierdzić, że w zaczynie z cementu glinowego z dodatkiem fazy cynkowej zwiększa się intensywność pików faz C_2AH_8 oraz $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Ta pierwsza jest podstawowym hy-

dratycznym etapem i przyczyną zwiększenia wytrzymałości w późniejszej fazie i zwiększenia wytrzymałości. Pełne wyjaśnienie tego procesu wymaga dalszych badań.

Drugim problemem jest zmniejszenie wczesnej wytrzymałości cementu glinowego przez dodatek około 11,2% $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Nie można tego wyjaśnić na podstawie przedstawionych wyników. Przyspieszenie wiązania jest spowodowane szybką formacją hydratu C_2AH_8 , który jest główną fazą powstającą w wyniku hydroлізу $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Następnie tempo hydratacji cementu glinowego jest spowolnione. Wyjaśnienie tego niskiego tempa hydratacji cementu glinowego wymaga dalszych badań.

Literatura / References

1. A. Matusiewicz, A. Bochenek, H. Szeląg, W. Kurdowski, „Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i produkowanym z niego cemencie”, *Cement Wapno Beton*, **78**, 332 (2011).
2. A. Bochenek, W. Kurdowski, „Wpływ dodatku fazy cynkowej na właściwości cementu portlandzkiego”, *Cement Wapno Beton*, **80**, 52 (2013)
3. G. Kakali, Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 79 (1995).
4. R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity — Coupling with MgO, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada 2007.
5. N. Gineys, Influence de la teneur en elements métalliques du clinker sur les propriétés techniques et environnementales du ciment Portland — thèse, Université Lille Nord de France (2011).
6. G. Arliguie, J. Grandet, Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 825 (1985).

dratem fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, co wynika z dyfraktogramu pokazanego na rysunku 3, natomiast faza druga wskazuje na udział jonów wapnia, wprowadzonych z dodatkiem cynkanoglinianu wapnia. W przypadku cementu glinowego powstawanie zarówno tej fazy jak i dość niska zawartość hydratu CAH_{10} jest zjawiskiem nietypowym. Jednak najbardziej nietypowa dla cementu glinowego jest zawartość glinianu trójwapniowego i fakt, że nie uległ on hydratacji po 72 godzinach. Na podstawie intensywności pików faz uwodnionych można przypuszczać, że dodatek fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ nie wykazuje niekorzystnego wpływu na reakcję cementu glinowego z wodą. W celu wyjaśnienia tak dużego zmniejszenia wczesnych wytrzymałości cementu glinowego wymagane są dalsze badania.

4. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie kilku wniosków dotyczących właściwości wiążącej fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ oraz jej wpływu na proces hydratacji cementu glinowego.

Pierwsze zagadnienie dotyczące fazy cynkanoglinianu wapnia można ująć następująco. Faza ta ma krótki czas wiązania, dość wysoką wytrzymałość po 2 dniach hydratacji i bardzo niski jej przyrost w okresie pomiędzy 7 a 28 dniem twardnienia. Jest to spowodowane powolnym procesem hydratacji fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Porównanie składu fazy ciekłej w przypadku zawiesiny tej fazy w wodzie i w nasyconym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wykazuje znaczne zmniejszenie stężenia jonów cynku w roztworze nie zawierającym tego wodorotlenku, co wiąże się z niższym pH. W procesie hydratacji fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ powstają głównie uwodnione gliniany wapnia co dodatkowo zmniejsza stężenie jonów wapnia w roztworze. Wydaje się bardzo prawdopodobne, że pewien dodatek tlenu wapnia spowoduje przyspieszenie hydratacji fazy zawierającej cynk. Wyjaśnienie tego problemu będzie celem najbliższego programu doświadczalnego.

Drugie zagadnienie polegające na zmniejszeniu wczesnych wytrzymałości cementu glinowego nie może być wyjaśnione w oparciu o dotychczas przeprowadzone doświadczenia. Skrócenie czasu wiązania wskazuje na szybsze powstawanie uwodnionego glinianu wapniowego C_2AH_8 , który jest główną fazą tworzącą się w wyniku hydrolizy fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Następnie jednak szybkość procesu hydratacji cementu glinowego ulega zmniejszeniu. Wyjaśnienie przyczyny tego znacznego zmniejszenia szybkości reakcji cementu glinowego z wodą wymaga dalszych badań.

7. I. Fernandez Olmo, E. Chacon, A. Irabien, Influence of Lead, Zinc, Iron (III) and Chromium (III) Oxides on Setting Time and Strength Development of Portland Cement, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1213 (2001).
8. D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 1949 (1999).
9. K. Kolovos, S. Barafaka, G. Kakali, S. Tsvivilis, CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effect on clinkering process and cement hydration and properties, *Ceramics*, **49**, 205 (2005).
10. H. Bolio-Arcero, F. P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: part 1 systems $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, *Adv. Cem. Res.* **10**, 25 (1998).
11. N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, *Cem. Concr. Res.* **41**, 1177 (2011).
12. M. Gawlicki, D. Czamarska: "Effect of ZnO on the hydration of Portland Cement" *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 2157 (1992).
13. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cem. Concr. Compos.*, **32**, 563, (2010).
14. V. Alunno Rossetti, F. Medici, Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1147, (1995).
15. W. Nocuń-Wczelik, J. Małolepszy - Application of calorimetry in the studies of heavy metals immobilization in cementitious materials" – *Thermochimica Acta* **269/270**, 613, (1995).
16. C. Weeks, R. J. Hand, J. H. Sharp, *Cem. Concr. Compos.*, **30**, 970, (2008).
17. V. D. Barbanyagre, T. I. Timoshenko, A. M. Ilyinets, Shamshurov, *Powder Diffraction*, **12**, 22, (1997).