

Wpływ dodatku fazy cynkowej na właściwości cementu portlandzkiego

Influence of zinc phase on the properties of Portland cement

1. Wstęp

Stosowanie paliw alternatywnych oraz surowców odpadowych, przede wszystkim pyłów wielkopieczowych do korekcji modułu glinowego, powoduje znaczny wzrost w klinkierze, a tym samym także w cemencie, zawartości metali ciężkich. Z tego względu prowadzonych jest na świecie wiele badań dotyczących wpływu tych metali na proces klinkierowania oraz właściwości cementu (1 – 10).

W cementach produkowanych w Polsce największy przyrost dotyczy cynku, którego zawartość wzrosła, w stosunku do roku 2005, dziesięciokrotnie (11). Zdarza się, że zawartość ZnO przekracza nawet 0,3%, te przypadki można jednak uznać za wyjątkowe (12). Przeciętny poziom cynku jest dziesięć razy mniejszy i wynosi około 0,05% (12).

Przeprowadzone w ramach realizowanego Projektu N N507 479738 badania wykazały, że cynk w klinkierze przemysłowym, zawierającym tego metalu 0,052% występuje w formie roztworów stałych w fazach klinkierowych (13). Natomiast w klinkierze prażonym w małym piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu, który zawierał 0,61% Zn występowały dwie fazy cynkowe: $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ i $(\text{Ca}, \text{Mg})_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ (13). Znalezione także występujące sporadycznie cząstki $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$, o zmiennym składzie. Zawartość tych faz cynkowych można oszacować na około 3%. Klinkier ten dał po zmieleniu cement portlandzki dobrej jakości (13).

Zbadano także właściwości uzyskanych w laboratorium faz cynkowych stwierdzając, że reagują one bardzo szybko z nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia, wydzielając stosunkowo duże ciepło hydratacji (13). Oznaczony rentgenograficznie skład fazowy próbek po pomiarach mikrokalometrycznych wykazał, że zawierają one, poza zasadowym cynkanem wapnia, uwodnione gliniany wapnia: $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oraz $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13).

Opisane w tym artykule doświadczenia miały na celu ustalenie wpływu większej zawartości fazy cynkowej $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Fazę tę dodawano do cementu portlandzkiego oraz żuźlowego i zmie-

1. Introduction

The use of alternative fuels and the byproducts from metallurgical industry as corrective components in raw meal in cement industry causes the significant increase of heavy metals in clinker, thus also in cement. It is the reason of studies of the effect of heavy metals on clinkering process as well on cement properties, which are very popular nowadays (1 – 10).

Cements produced in Poland show the highest increase of zinc, which content has increased ten times (11). Accidentally, it happens that Zn content in clinker is higher than 0.3%, but there are rather the exceptional situations (12). On the average it is the level of 0.05% (12).

The research within the confines of the Project N N507 479738 has shown that zinc, in an industrial clinker containing 0.052% of Zn, forms solid solutions in clinker phases (13). However, in clinker with 0.61 Zn, burned in small rotary kiln in Institute Pilot Plant, two zinc phases were formed: $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ and $(\text{Ca}, \text{Mg})_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ (13). Few very small precipitations of $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ of varying composition additionally with iron and aluminium ions was also found. The content of zinc phases can be evaluated as about 3%. Cement from this clinker ground with gypsum addition, was of good quality (13).

The properties of zinc phases synthesized in laboratory was also examined; they react quickly with calcium hydroxide water solution, with relatively high heat evolution (13). XRD analysis of phase composition of hydrated zinc phases after calorimetric measurements has shown, that besides the basic calcium zincate, they contain hydrated calcium aluminates, namely $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13).

The goal of presented in this paper experiments was to examine the influence of zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ high addition on cement properties. This phase was added to Portland and Slag cements and their basic properties: setting time and strength were measured.

rzono ich podstawowe właściwości, a mianowicie czas wiązania i wytrzymałość.

2. Materiały i metody

W doświadczeniach stosowano uzyskaną w laboratorium fazę cynkową $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, o sprawdzonej rentgenograficznie czystości. Synteza polegała na kilkukrotnym prażeniu próbki w piecu superkanthalowym w temperaturze 1340°C ; wyjściową mieszaninę surowców sporządzono z odczynników cz.d.a.

Oznaczony rentgenograficznie metodą Rietvelda skład fazowy przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R stosowanego w doświadczeniach podano w tablicy 1.

Cement żuźlowy uzyskano mieląc przez 20 minut w laboratoryjnym młynku kulowym klinkier przemysłowy oraz zmielony uprzednio granulowany żużel wielkopieczowy. Ten mielony żużel, o powierzchni właściwej według Blaine'a wynoszącej $426 \text{ m}^2/\text{kg}$, jest wytwarzany w Przemiałowni Eko-Cem. Uzyskany cement, zwany dalej żuźlowym, składał się z 50% żużla i klinkieru oraz nie zawierał gipsu.

Równocześnie do cementu portlandzkiego, o składzie podanym w tablicy 1 oraz uzyskanego w laboratorium cementu żuźlowego dodawano fazę cynkową $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ w takiej ilości aby odpowiadała ona zawartości 1%, 1,5 % i 2% Zn w cemencie. Były to odpowiednio dodatki: 5,6%, 8,4% i 11,2%. Następnie zbadano wpływ dodatku tej fazy na właściwości cementów.

Wszystkie badania podstawowych właściwości cementów, obejmujące przede wszystkim czas wiązania i wytrzymałość, przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami PN-EN 196-3 [czas wiązania] i PN-EN 196-1 [wytrzymałość].

Z metod instrumentalnych stosowano jedynie rentgenografię.

3. Badania właściwości cementu z dodatkiem fazy cynkowej $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Badania zmian właściwości cementu portlandzkiego [skład fazowy w tablicy 1] w zależności od dodatku fazy cynkowej $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ stanowią ważne uzupełnienie materiału doświadczalnego, zebranego w pomiarach jakości cementu, z klinkierów o różnej zawartości Zn. W tych ostatnich przypadkach nie jest bowiem łatwo określić zawartość faz cynkowych w klinkierze, w związku ze zmiennymi ilościami tego metalu w roztworach stałych, w głównych fazach klinkierowych. Oznaczone wcześniej (13) zawartości cynku w roztworach stałych pozwalają jedynie na oszacowanie zawartości jego faz, o czym wspomniano we wstępie.

Dodatek fazy cynkowej do cementu portlandzkiego wynosił kolejno 5,6% [1% Zn w klinkierze], 8,4% [1,5% Zn w klinkierze] i 11,2% [2% Zn w klinkierze]. Wyniki pomiarów podstawowych właściwości cementu z tym dodatkiem zebrano w tablicach 2 i 3.

2. Materials and methods

In experiments the synthesized in laboratory zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, which composition was verified with XRD, was used. This phase was produced by heating the mixture of analytically pure chemical reagents at 1340°C .

The phase composition of applied in experiments industrial Portland cement CEM I 42.5 N was determined by XRD, using Rietveld method and the result is presented in table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD FAZOWY CEMENTU PORTLANDZKIEGO
PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT

| Fazy/Phases | | | |
|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| C_3S | $\beta\text{-C}_2\text{S}$ | C_3A | C_4AF |
| 64% | 8% | 12% | 4% |

Slag cement was produced by intergrinding of industrial clinker and granulated blastfurnace slag in laboratory mill. Both constituents were previously ground, clinker to specific surface area of $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ in laboratory mill and slag in Grinding Plant "Eko-Cem" to the fineness of $426 \text{ m}^2/\text{kg}$. Final intergrinding lasted only 20 minutes. The composition of slag cement was 50% of each constituent and it did not contained gypsum.

To the industrial Portland cement and laboratory slag cement zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ was added in the quantity which corresponded to 1%, 1.5% and 2% of Zn in cement. These additions were 5.6%, 8.4% and 11.2% in cement respectively. Then the effect of these additions on cement properties were examined.

The procedure of all cement quality tests and primarily setting time and strength were according to the standards PN-EN 196-3 [setting time] and 196-1 [strength].

From instrumental methods only X-ray diffraction was used.

3. Examination of the effect of zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ addition on cement properties

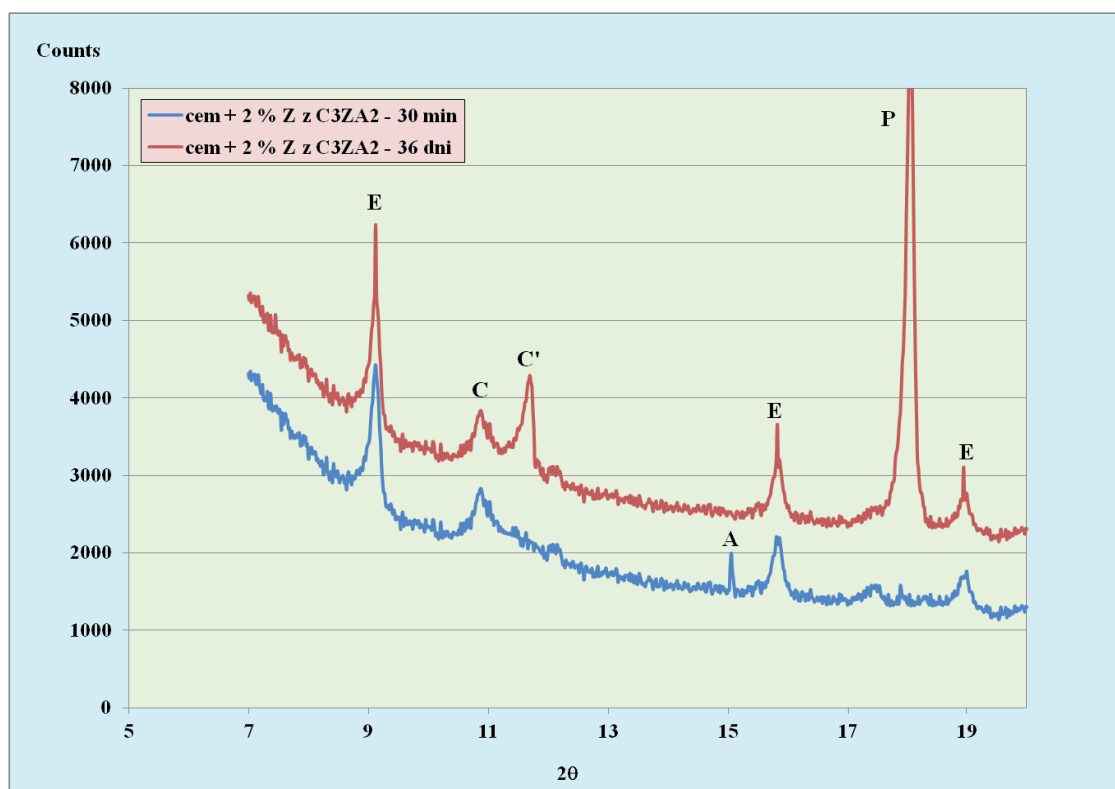
The studies of Portland cement [phase composition in table 1] properties in relation to the zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ addition present the important completion of the experimental results obtained in the examination of cement quality, produced from clinkers with

Tablica 2 / Table 2

CZAS WIĄZANIA CEMENTU PORTLANDZKIEGO Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

SETTING TIME OF PORTLAND CEMENT WITH $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ADDITION

| % Zn w cemencie Zn % in cement | Początek wiązania, min Initial set, min | Koniec wiązania, min Final set, min |
|-----------------------------------|--|--|
| 0% | 180 | 235 |
| 1% | 200 | 430 |
| 1,5% | 30 | 120 |



Rys. 1. Wycinki rentgenogramów zaczynu z cementu portlandzkiego z dodatkiem $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2% Zn w cemencie] po 30 minutach i 36 dniach; A – C_3S , C – $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \times 24\text{H}_2\text{O}$, C' – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \times 11\text{H}_2\text{O}$, E – ettringit, P – portlandyt

Fig. 1. X-ray patterns section of Portland cement paste with $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ addition [2% Zn in cement] after 30 minutes and 36 days of hardening; A – C_3S , C – $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \times 24\text{H}_2\text{O}$, C' – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \times 11\text{H}_2\text{O}$, E – ettringite, P – portlandite

Uzyskane wyniki pomiarów pokazują, że dodatek zastosowanej w doświadczeniach fazy cynkowej $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ma niewielki wpływ na czas wiązania (późniejszy koniec wiązania), a więc i na wytrzymałość cementu do zawartości odpowiadającej 1% Zn w cemencie. Zgadza się to dobrze z wynikami badań klinkieru wyprodukowanego w małym piecu obrotowym w Zakładzie Doświadczalnym Instytutu. Wyniki te pokazują, że nawet 1,2% Zn w klinkierze nie zmniejsza wytrzymałości cementu. Natomiast 1,5% stanowi dodatek gwałtownie przyspieszający początek wiązania [tablica 2], co musi wpłynąć niekorzystnie na wytrzymałość cementu.

Dodatek 11,2% fazy cynkowej, odpowiadający 2% Zn w cemencie, radykalnie zmniejszył wytrzymałość początkową cementu, po dwóch dniach twardnienia [tablica 3]. Natomiast wytrzymałość po 7 dniach była mniejsza od wzorca o 4,6 MPa, a po 28 dniach już tylko o 0,3 MPa.

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE CEMENTU PORTLANDZKIEGO BEZ I Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$
 COMPRESSIVE STRENGTH OF PORTLAND CEMENT WITH $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ADDITION

| Zn w cemencie Zn in cement | Po 2 dniach After 2 days | Po 7 dniach After 7 days | Po 28 dniach After 28 days |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 0% | 22,8 | 38,7 | 53,1 |
| 2% | 2,6 | 34,1 | 52,8 |

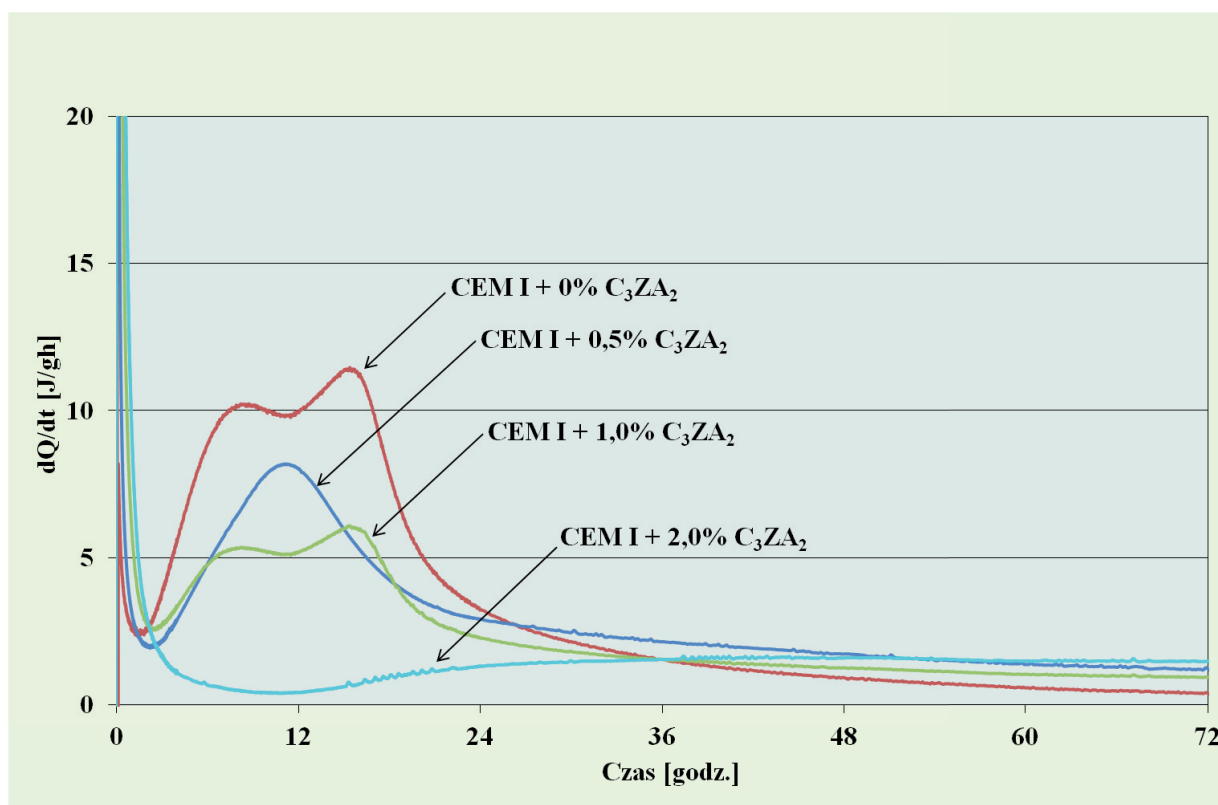
different zinc content. In these cases it is not easy to determine the zinc phases content in clinker, due to variable concentration of this metal in solid solutions, in principal clinker phases. Determined earlier (13) zinc concentration in solid solutions gives the possibility to evaluate only the content of its phases, which was aforementioned in introduction.

The addition of zinc phase to Portland cement was 5.6% [1% of Zn in cement], 8.4% [1.5% of Zn in cement] and 11.2% [2% of Zn in cement]. The results of cement tests with this addition are presented in tables 2 and 3.

The obtained results show that the addition of zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ has small influence on setting time, then probably also on cement strength, till the Zn content in cement equal 1%. It is in agreement to the results obtained with clinker produced in small rotary kiln in Pilot Plant, which have shown that even 1.2% Zn in clinker had no wrong influence on cement strength. However, 1.5% causes drastic acceleration of set [table 2], which must have unfavourable influence on cement strength.

Addition of 11.2% of zinc phase, equal to 2% of Zn in cement, drastically decreased the cement early strength, after 2 days [table 3]. However, the strength after 7 days was lower from the reference sample by 4.6 MPa and after 28 days of hardening only by 0.3 MPa.

The XRD paste phase composition examined after 30 minutes of hydration has explained the cause of this quick set, which was ettringite crystallization [Fig. 1]. Significant content of this hydrate



Rys. 2. Krzywe mikrokaloorymetryczne szybkości wydzielanego ciepła hydratacji cementu portlandzkiego z dodatkiem 0,5%, 1,0% i 2,0% Zn jako faza $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Fig. 2. Microcalorimetric curves of heat evolution of Portland cement containing of 0.5%, 1.0% and 2% of Zn, added as $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Rentgenograficzne zbadanie składu fazowego zaczynu po 30 minutach hydratacji pozwoliło ustalić, że przyczyną szybkiego wiązania jest krystalizacja ettringitu [rysunek 1]. Znaczne ilości tej fazy są zawarte także w zaczynie po 36 godzinach twardnienia. Po tym okresie pojawia się także pik portlandytu na dyfraktogramie, co wskazuje na znaczny postęp reakcji alitu z wodą. W zaczynie występują również uwodnione węglano-gliniany wapnia, gdyż próbka nie była zabezpieczona przed dostępem powietrza.

Powstawanie dużych ilości ettringitu wiąże się z wydzielaniem znacznych ilości jonów glinianowych $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ z fazy cynkowej, czego można było oczekiwać na podstawie składu fazowego produktów reakcji tej fazy z roztworem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (13). W przypadku braku gipsu były to uwodnione gliniany wapniowe $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Natomiast po dodaniu gipsu ettringit. Jak wynika z uzyskanych rezultatów gips nie hamuje uwalniania przez te fazy jonów glinianowych do roztworu w zaczynie. Zjawisko to jest także dobrze znane w przypadku fazy CA (14).

O zahamowaniu hydratacji cementu portlandzkiego świadczą również krzywe mikrokaloorymetryczne, na których przebiegu zaznacza się znaczne zmniejszenie ilości ciepła twardnienia już przy dodatku fazy cynkowej odpowiadającej 1% zawartości Zn w cemencie. [rysunek 2]. Natomiast dwukrotnie większy dodatek fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2% Zn w cemencie] daje radykalne wydłużenie okresu indukcji i bardzo znaczne zmniejszenie drugiego maksimum na krzywej szybkości wydzielania ciepła.

are also found after 36 h of paste hardening. At this time the portlandite peak on X-ray pattern was appeared too, which is the proof of pronounced reaction of alite with water.

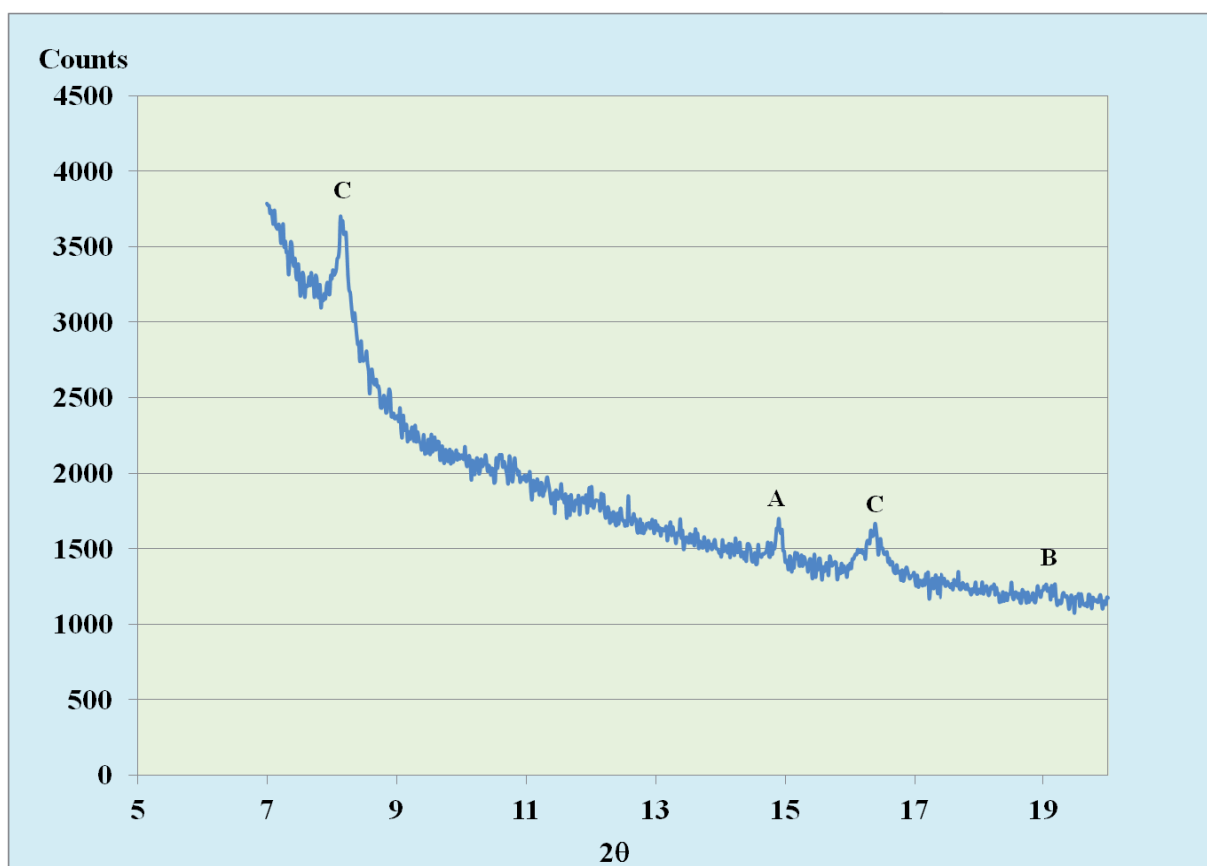
Also hydrated carbo-aluminate are present in the paste, because the samples were not protected against the contact with the air.

The ettringite formation is linked with high aluminate ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ release from zinc phase, which should be expected after phase composition of reaction products of this phase with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution (13). In the case of gypsum absence there were hydrated calcium aluminate: $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. However, after gypsum addition it was ettringite.

From these experimental results it is evident that gypsum does not hinder the release of aluminate ions from zinc phases. This phenomenon is well known in the case of CA (14).

Of the inhibition of Portland cement hydration by zinc phase state also the microcalorimetric curves, which show the significant decrease of heat of hydration, already with zinc phase addition corresponding to 1% Zn content in cement [Fig. 2]. The two times higher addition of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2% Zn in cement] causes significant longer induction period and decrease of second peak on curve of heat evolution.

To eliminate the disturbances in Portland cement set, caused by ettringite formation, the slag cement without gypsum was produced in laboratory. It is known that the set of this cement, fulfilling



Rys. 3. Wycinek rentgenogramu zaczynu z cementu żuźlowego z dodatkiem $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [2% Zn] po związaniu; A – C_3S , B – $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \times 8\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. XRD pattern section of slag cement paste with $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ addition [2% Zn] after setting; A – C_3S , B – $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \times 8\text{H}_2\text{O}$

W celu uniknięcia zaburzeń w procesie wiązania cementu portlandzkiego, spowodowanego powstawaniem ettringitu, przygotowano w laboratorium cement żuźlowy, bez dodatku gipsu. Wiadomo bowiem, że, zgodnie z wymaganiami normowymi, wiązanie tego cementu nie wymaga dodatku gipsu. Dodatek ten jest powszechnie stosowany gdyż jony siarczanowe są znanymi aktywatorami hydratacji żuźła (15).

Przypuszczano, że dodatek fazy cynkowej do tego cementu żuźlowego, nie spowoduje przyspieszenia wiązania. Przypuszczenia te nie były jednak słuszne, dodatek fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ w ilości odpowiadającej 2% Zn w cemencie spowodował bardzo duże przyspieszenie wiązania, nawet większe niż w przypadku cementu portlandzkiego, zawierającego gips [tablica 4]. Można było przypuszczać, że za to szybkie wiązanie odpowiedzialne są uwodnione gliniiany wapniowe.

Wykonany rentgenogram zaczynu z cementu żuźlowego z dodatkiem fazy cynkowej potwierdził te przypuszczenia. Po zakończeniu wiązania, które nastąpiło po 48 godzinach, jedynym wykrywalnym na dyfraktogramie hydratami była faza $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \times 8\text{H}_2\text{O}$ [rysunek 3].

Ta niezwykle szybka hydratacja cementu żuźlowego z dodatkiem fazy cynkowej, przejawiająca się bardzo szybkim wiązaniem, spowodowała uzyskanie przez zaprawę normową z tego cementu bardzo małych wytrzymałości [tablica 5]. Wynosiły one po 7 dniach twardnienia około 8 MPa i dalej nie przyrastały. Wyjaśnienie ja-

standard requirement, does not need sulphates addition. Gypsum addition to this type of cement is used because the sulphate ions are classic activator of slag hydration (15).

It was assumed that the addition of zinc phase to this cement, called further slag cement, will not cause the set acceleration. However, this assumption was false. The addition of $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ phase in quantity corresponding to 2% of Zn in cement has caused significant acceleration of set, even higher than in case of Portland cement with gypsum [table 4]. For this quick set hydrated calcium aluminates are responsible.

The XRD pattern of slag cement with zinc phase addition confirmed these assumptions. After final setting time, which was equal 58 h the only crystalline phase in paste was $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \times 8\text{H}_2\text{O}$ [Fig. 3].

This significantly rapid hydration of slag cement, manifesting itself in very short set, caused a very low strength of this cement mortar,

Tablica 4 / Table 4

CZAS WIĄZANIA CEMENTU ŻUŻLOWEGO Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, SETTING TIME OF SLAG CEMENT WITH $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ADDITION

| % Zn w cemencie Zn % in cement | Początek wiązania, min Initial setting time, min | Koniec wiązania, min Final setting time, min |
|-----------------------------------|---|---|
| 0% | 630 | 1100 |
| 2% | 12 | 58 |

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE I ZGINANIE CEMENTU ŻUŻLOWEGO Z DODATKIEM $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, MPaCOMPRESSIVE AND BINDING STRENGTH OF SLAG CEMENT WITH $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ ADDITION, MPa

| % Zn w cemencie Zn % in cement | Po okresie, dni/After days | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | 2 | | 7 | | 28 | |
| | Na ściskanie Compressive | Na zginanie Bending | Na ściskanie Compressive | Na zginanie Bending | Na ściskanie Compressive | Na zginanie Bending |
| 0% | 5,1 | 1,3 | 19,6 | 3,7 | 45,7 | 7,3 |
| 2% | 3,6 | 1,2 | 8,2 | 2,3 | 7,9 | 2,0 |

kie były przyczyny zupełnie innego zachowania się cementu żużlowego w porównaniu z portlandzkim wymaga dalszych badań.

4. Wnioski

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) dodatek fazy cynkowej $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ do przemysłowego cementu portlandzkiego nie powoduje zmian jego właściwości, jeżeli dodatek ten nie przekracza 1% Zn w tym cemencie,
- 2) większy dodatek fazy cynkowej, odpowiadający 2% zawartości Zn w cemencie, powoduje szybkie wiązanie, będące wynikiem powstawania ettringitu,
- 3) zawartość ettringitu w zaczynie wzrasta do końca okresu pomiarowego to jest do 36 godzin, co wskazuje na brak zahamowania reakcji fazy cynkowej z roztworem, z uwalnianiem jonów glinianowych,
- 4) spadek wytrzymałości spowodowany dużym dodatkiem fazy cynkowej [2% Zn w cemencie] jest bardzo duży po 2 dniach, nieznaczny po 7 dniach i bardzo mały po 28 dniach,
- 5) w mieszaninie z cementem żużlowym bez gipsu $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ powoduje bardzo szybkie wiązanie jako wynik krystalizacji uwodnionego glinianu wapnia,
- 6) wytrzymałość cementu żużlowego z dodatkiem fazy cynkowej, odpowiadającej 2% zawartości Zn w cemencie, powoduje radykalne zmniejszenie wytrzymałości do około 8 MPa po 7 dniach i brak dalszego jej wzrostu,
- 7) przyczyny tego niekorzystnego wpływu fazy cynkowej na proces hydratacji cementów żużlowych wymagają dalszych badań.

Prezentowane badania były wspomagane finansowo w ramach Grantu N N507 479739.

Literatura / References

1. G. Kakali, Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 79 (1995).
2. 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.

tested according the standard [table 5]. The strength after 7 days of hardening was about 8 MPa, without no farther development. The explanation of this unusual behavior of slag cement in comparison with Portland cement need further studies.

4. Conclusions

The results of experiments give the possibility to make the following conclusions:

- 1) the addition of zinc phase $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ to industrial Portland cement does not cause its properties modification, if this addition does not exceed 1% of Zn in cement,
- 2) higher addition of zinc phase, equal 2% of Zn in cement, causes quick set, linked with ettringite formation,
- 3) the ettringite content in the past is increasing till the end of measuring period i.e. till 36 h, which shows the further reaction of zinc phase with solution, with releasing of aluminate ions,
- 4) the decrease of strength caused by zinc phase addition [2% Zn in cement] is very high after 2 days, low after 7 days and insignificant after 28 days of hardening,
- 5) $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ added to slag cement without gypsum is causing very quick set, as a result of hydrated calcium aluminate crystallization,
- 6) zinc phase addition to slag cement, corresponding to 2% Zn in it, has caused drastic decrease of strength to about 8 MPa after 7 days of hardening and without further increase till 28 days,
- 7) the reason of this disadvantageous influence of zinc phase on slag cement hydration and properties needs further studies.

The presented studies were supported financially under Grant N N507 479739.

3. 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).
4. G. Arliguie, J. Grandet, Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 825 (1985).
5. 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).
6. 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).
7. K. Kolovos, S. Barafaka, G. Kakali, S. Tsivilis, CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effet on clinkering process and cement hydration and properties, *Ceramics*, **49**, 205 (2005).
8. H. Bolio-Arcero, F. P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: part 1 systems CaO–ZnO–Al₂O₃ and CaO–ZnO–Fe₂O₃, *Adv. Cem. Res.* **10**, 25 (1998).
9. N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, *Cem. Concr. Res.* **41**, 1177 (2011).
10. M. Gawlicki, D. Czamarska: "Effect of ZnO on the hydration of Portland Cement" *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 2157 (1992).
11. D. Kalarus, W. Nocuń-Wczelik, „Identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości składników akcesorycznych”, *Cement Wapno Beton*, **2**, 75 (2008).
12. A. Bochenek, materiały niepublikowane.
13. A. Matusiewicz, A. Bochenek, H. Szelaąg, W. Kurdowski, „ Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i produkowanym z niego cemencie”, *Cement Wapno Beton*, **6**, 332 (2011).
14. A. Bonin, B. Cariou, *7th ICCO Paris*, t. III, s. V-158, Paris 1980.
15. H. Kühl, „Zement-Chemie”, Verlag Technik, Berlin 1952.