

Dlaczego jakość gipsu jest ważna dla cementów portlandzkich

Why Gypsum Quality is Important for Portland Cements

1. Wprowadzenie

Krótko omówiono układ siarczan wapniowy – woda, pod kątem sposobu w jaki różne postacie siarczanu wapniowego wpływają na hydratację cementu i jego zachowanie się.

W niektórych krajach w produkcji cementu stosowane są bardzo czyste gipsy, podczas gdy w innych do rozporządzenia są tylko gipsy zanieczyszczone, zawierające kaolinit, kalcyt, dolomit, kwarc i naturalny anhydryt. Skład zarówno jednego jak i drugiego gipsu oraz klinkieru może wpływać na przebieg hydratacji cementów portlandzkich, w tym także cementów wiertniczych. Kiepska urabialność cementów podczas podawania i układania przejawia się zwykle dużym zapotrzebowaniem wody i nieprawidłowym wiązaniem (w tym również fałszywym wiązaniem). Przy ogrzewaniu zwykły gips dwuwodny $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odwadnia się najpierw do gipsu półwodnego $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, a następnie, w wyższych temperaturach, do tak zwanego „anhydrytu rozpuszczalnego”. „Rozpuszczalny anhydryt” ani nie jest całkowicie bezwodny ani naprawdę rozpuszczalny w normalnie przyjętym znaczeniu tego słowa i nie powinien być mylony z anhydrytem „nierozpuszczalnym” lub anhydrytem naturalnym (opisanymi niżej). Na osiągany stopień dehydratacji gipsu wpływa zarówno długość okresu ogrzewania jak i wilgotność otoczenia.

Zmniejszenie wilgotności lub wydłużenie okresu ogrzewania obniża temperaturę w której osiągnięty zostaje znaczący stopień dehydratacji. Doświadczenia wykazały, że przy przemiale klinkieru portlandzkiego i gipsu w nie przewietrzanym, nie ogrzewanym młynku laboratoryjnym przez 30 minut około 20% gipsu ulega odwodnieniu do gipsu półwodnego (1). Kiedy temperatura przemiału w tym samym młynku została podniesiona do 90°C, około 50% gipsu uległo odwodnieniu do gipsu półwodnego. W przypadku młyna z obiegiem zamkniętym pneumatycznie, o ile nie jest utrzymywana wysoka wilgotność przez wtryskiwanie wody, stopień dehydratacji w danej temperaturze będzie większy, wysoka będzie także zawartość wolnego wapna (2).

W temperaturach powyżej około 120°C gips półwodny jest dalej odwadniany do anhydrytu rozpuszczalnego, który ani nie jest rozpuszczany w wodzie (podobnie jak gips półwodny, choć nieco

1. Background

The calcium sulphate – water system is briefly described, because of the way in which different forms of calcium sulphate influence cement hydration and performance.

In some countries very pure gypsums are available for use in Portland cement manufacture, whereas in others only impure gypsums, adulterated with clays, calcite, dolomite, quartz and/or natural anhydrite are available. The composition of both gypsum and clinker can affect the hydration behaviour of Portland cements, including oilwell cements. Poor workability of cements during handling and placing is usually revealed by high water demand and/or abnormal setting (including false setting). On heating, the normal dihydrate gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydrates first to the hemihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and then at higher temperatures to what is commonly called 'soluble anhydrite'. 'Soluble anhydrite' is neither fully anhydrous nor truly 'soluble' in the normally accepted sense and should not be confused with the 'insoluble' or natural anhydrite. (See later). The extent to which gypsum dehydration takes place is influenced by both the length of the heating period and also the humidity of the environment.

Lowering the humidity or lengthening the heating period lowers the temperature at which a significant degree of gypsum dehydration occurs. Experiments have shown that grinding Portland clinker and gypsum in an unventilated, unheated laboratory mill for 30 minutes dehydrates around 20% of the gypsum to hemihydrate (1). When the grinding temperature in the same mill was increased to 90°C, around 50% of the gypsum dehydrated to hemihydrate. Air sweeping of the mill, unless the humidity is kept high by water spraying, would increase the degree of dehydration at a given temperature, as also would a high free lime content (2).

At temperatures above about 120°C, hemihydrate is dehydrated further to soluble anhydrite, which is neither very soluble in water (like hemihydrate – but somewhat more so – about three times as soluble as gypsum) nor anhydrous. It is a more dehydrated form of hemihydrate that has a composition in the range $\text{CaSO}_4 \cdot 0.001 - 0.5\text{H}_2\text{O}$ and is basically a quasi-zeolitic variant of hemihydrate (3), which has been given the designation $\gamma\text{-CaSO}_4$. It should not be

bardziej - około trzy razy bardziej rozpuszczalny niż gips) ani bezwodny. Jest on bardziej odwodnioną formą gipsu półwodnego, gdyż ma skład w przedziale $\text{CaSO}_4 \cdot (0,001-0,5)\text{H}_2\text{O}$ i jest w zasadzie quasi-zeolityczną odmianą gipsu półwodnego (3), której nadano oznaczenie $\gamma\text{-CaSO}_4$. Odmiany tej nie należy mylić z minerałem anhydrytem $\beta\text{-CaSO}_4$, który jest rzeczywiście bezwodny. Zarówno gips półwodny jak i rozpuszczalny anhydryt wykazują dużą szybkość rozpuszczania się i zapewniają szybszy wzrost stężenia jonów siarczanowych do stanu przesylenia względem gipsu. Ponieważ następuje wówczas zwykle szybka krystalizacja gipsu z nietrwałego roztworu (fałszywe wiązanie), wywierany jest wyraźny wpływ na własności reologiczne zaczynów, zapraw i betonów. Fałszywe wiązanie wywołane przez rozpuszczalny anhydryt jest intensywniejsze niż wywołane przez gips półwodny. Są także pewne oznaki, że okres pomiędzy rozpuszczeniem i krystalizacją gipsu (prowadzącą do przedwczesnego tężenia) wydłuża się ze wzrostem temperatury dehydratacji. Fałszywe wiązanie jest istotnie zjawiskiem złożonym (4).

W temperaturach powyżej około 200°C tworzy się „anhydryt nierozpuszczalny”. Nie jest on nierozpuszczalny w zwykłym znaczeniu tego słowa, ale ma rozpuszczalność porównywalną z gipsem i ma znacznie mniejszą szybkość rozpuszczania niż gips. Anhydryt nierozpuszczalny jest zwykle określany po prostu jako anhydryt i ma tę samą postać co naturalny minerał anhydryt ($\beta\text{-CaSO}_4$). Anhydryt uwadnia się bezpośrednio do gipsu i nie przechodzi przez etap gipsu półwodnego: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Anhydryt nie może powodować fałszywego wiązania i jest zwykle mielony z gipsem w proporcjach od 30/70 do 50/50 lub większych, by złagodzić fałszywe wiązanie przez osłabienie zjawiska tężenia będącego następstwem dehydratacji gipsu.

Te cztery pospolite postacie siarczanu wapniowego występujące w układzie $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, mianowicie gips, gips półwodny, anhydryt rozpuszczalny i anhydryt nierozpuszczalny, mogą być łatwo rozróżnione za pomocą laserowej spektroskopii ramanowskiej (5).

Jest jeszcze jedna postać anhydrytu, znana jako anhydryt wysokotemperaturowy ($\alpha\text{-CaSO}_4$). Występuje on tylko powyżej 1200°C i nie udało się go dotychczas ustabilizować poniżej tej temperatury. Wysokotemperaturowy anhydryt nie ma dotychczas znaczenia handlowego (6).

2. Doświadczalne zbadanie wpływu jakości gipsu w cementach portlandzkich

Choć wiadomo że jakość cementu portlandzkiego zależy w znacznym stopniu od jakości klinkieru, mniej dobrze znany jest problem wpływu jakości gipsu. Dotyczy to zwłaszcza przypadku, kiedy ze względów ekonomicznych w produkcji cementu stosowany być musi gips zanieczyszczony. By zilustrować tę sytuację sześć różnych klinkierów portlandzkich zostało zmielonych z siedmioma różnymi naturalnymi gipsami w porównywalnych warunkach, tak by można było ocenić ich wpływ na zjawiska hydratacji w początkowym okresie, takich jak wiązanie i przedwczesne tężenie. Przedwczesne tężenie, na przykład, jest w rzeczywistości procesem

confused with the mineral anhydrite $\beta\text{-CaSO}_4$, which is truly anhydrous. Both hemihydrate and soluble anhydrite have a high rate of solution and produce a more rapid increase in sulphate ion concentration to a level supersaturated with respect to gypsum. Since this can be followed by rapid crystallisation of gypsum from the unstable solution (false set), a marked influence is made on the rheological properties of pastes, mortars and concretes. False set from soluble anhydrite tends to be more severe than that from hemihydrate. There is also some evidence that the period between dissolution and crystallisation of gypsum (leading to early stiffening) rises with increasing dehydration temperature. False set is actually a complex phenomenon (4).

At temperatures above about 200°C 'insoluble anhydrite' is formed. This is not insoluble in the normally accepted sense, but has a solubility comparable with gypsum and importantly has a much slower rate of solution than gypsum. Insoluble anhydrite is normally referred to simply as anhydrite and is the same form as the natural mineral anhydrite ($\beta\text{-CaSO}_4$). Importantly anhydrite hydrates directly to gypsum and does not proceed through the hemihydrate stage: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Anhydrite cannot give false set and is commonly ground in with gypsum in amounts from 30/70 to 50/50 or more to alleviate false set by diluting the stiffening effect from gypsum dehydration.

The four common forms of calcium sulphate within the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system, namely gypsum, hemihydrate, soluble anhydrite and insoluble anhydrite can be suitably differentiated by laser Raman spectroscopy (5).

There is another form of anhydrite, known as high temperature anhydrite ($\alpha\text{-CaSO}_4$). This only exists above 1200°C , and has not yet been stabilised below this temperature. High temperature anhydrite has had no commercial significance to date (6).

2. Experimental Work on Gypsum Quality in Portland Cements

Although the quality of Portland cement is known to be highly dependent upon clinker quality, the question of gypsum quality is less well known. This is particularly the case when impure gypsums need to be used in cement manufacture for economic reasons. So as to illustrate this situation, six different Portland clinkers were ground with up to seven different natural gypsums under comparable conditions, so that their effects upon early hydration phenomena, like setting and early stiffening, could be assessed. Early stiffening, for example, is in reality very complex and is not always simply a manifestation of gypsum deposition from the solution phase of its more dehydrated forms like the hemihydrate and soluble anhydrite.

The work described here is an extension of earlier experiments conducted in this area (7).

Six Portland clinkers were ground with up to seven different natural gypsums in a laboratory mill at 120°C to a surface area of 330

bardzo złożonym i nie zawsze polega po prostu na wytrąceniu się gipsu z roztworu, w którym występuje bardziej odwodniona postać, jak gips półwodny lub rozpuszczalny anhydryt.

Opisane tu badania są rozszerzeniem przeprowadzonych wcześniej eksperymentów w tej dziedzinie (7). Sześć klinkierów portlandzkich zostało zmielonych z siedmioma różnymi naturalnymi gipsami o całkowitej zawartości SO_3 2,4% w młynku laboratoryjnym w 120°C do powierzchni właściwej 330 m²/kg. Uzyskane cementy poddane zostały badaniom: według normy BS 12 (obecnie EN 197-1) oznaczano początek wiązania, a fałszywe wiązanie (przedwczesne tężenie) zgodnie z normami ASTM C359 (fałszywe wiązanie – zaprawa) i C451 (fałszywe wiązanie - zaczyn). Ponadto przeprowadzono kilka dalszych doświadczalnych przemian w 90° i 120°C używając jednego klinkieru i czystego gipsu z dodatkiem 25% (masy gipsu) kalcytu, magnezytu, naturalnego anhydrytu, gliny zawierającej głównie illit, gliny zawierającej głównie montmorillonit i kwarcu. Te dodatkowe przemiany zostały przeprowadzone by ocenić wpływ zanieczyszczeń na zapotrzebowanie wody, wiązanie i wytrzymałość na ściskanie.

Klinkiery portlandzkie i gipsy poddane zostały analizie chemicznej. Skład mineralny klinkierów został obliczony za pomocą wzorów Bogue'a, a skład gipsów przy zastosowaniu przybliżonej procedury opisanej niżej.

Analiza gipsu przeprowadzana jest podobnie jak analiza cementu z tym wyjątkiem, że oznaczenie straty prażenia jest wykonywane podobnie jak w przypadku cementu portlandzkiego, ale podzielone jest ono na trzy części (każdy pomiar trwa jedną godzinę). Te trzy pomiary to strata w 50°C (utrata resztkowej wilgoci), strata w 250°C (utrata wody z gipsu, z odjęciem wartości strat w 50°C), i strata w 950°C (utrata międzywarstwowej wody z gliny i CO_2 , z odjęciem wartości strat w 50° i 250°C. Strata CO_2 jest oznaczana oddzielnie z zastosowaniem zwykłej analizy chemicznej.

Wyniki tej pracy są podane w tablicach 1–14 i wykazują, że jakość gipsu jest – tak jak i jakość klinkieru – ważna z punktu widzenia całości zachowania się cementu w początkowym okresie hydratacji.

W tym przypadku nie było wystarczającej ilości klinkieru do wytworzenia cementów 1E, 1F i 1G. Występują pewne różnice w zapotrzebowaniu wody dla uzyskania konsystencji normowej i początku wiązania pomiędzy cementami z jednego klinkieru OPC i czterech różnych gipsów, co świadczy o tym, że rodzaj gipsu miał pewien wpływ na przebieg wiązania.

Zastosowane tu badanie fałszywego wiązania według ASTM nie ma ustalonych oficjalnie granic normatywnych.

W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 uważa się, że wartości 50% lub większe są „do przyjęcia”, a więc wszystkie cztery cementy przeszły pomyślnie to badanie.

W badaniach fałszywego wiązania zaprawy według normy C359 przy użyciu piasku Ottawa i ustalonym stosunku wody do cementu 0,30 za „zadowalające” uważane są wartości 45 do 50+, a wartości 40–45 za „dopuszczalne”. tak że wszystkie cztery cementy

m₂/kg and total SO_3 content of 2.4%. The cements produced were examined for BS 12 (now EN 197-1) initial setting time and false set (early stiffening) according to ASTM C359 (false set mortar) and C451 (false set paste) tests. In addition, some further experimental grinds were performed at 90°C and 120°C, utilising one clinker and a pure gypsum 'doped' respectively with 25% (by weight of gypsum) calcite, magnesite, natural anhydrite, illitic clay, montmorillonitic clay and quartz. These additional grinds were undertaken so as to assess the impurity effects upon water demand, setting and compressive strength.

The Portland clinkers and gypsums were all analysed chemically. Mineralogical compositions were derived from the Bogue calculation and for the gypsums by the approximate procedure described (see later).

Gypsum analysis is conducted similarly to cement analysis except that the loss-on-ignition test is conducted similarly to that for Portland cement, except that it is carried out in 3 parts (each for one hour). These 3 measurements are the loss at 50°C for residual moisture, loss at 250°C for water loss from gypsum, by deducting the 50°C loss figure, and loss at 950°C for interlayer clay water and CO_2 , by deducting the 50°C and 250°C loss figures. CO_2 loss is determined separately by straightforward chemical analysis.

The results of this work are set out in Tables 1–14 and indicate that gypsum quality as well as clinker quality is important from the viewpoint of overall cement performance during early hydration.

Insufficient clinker was available to produce cements 1E, 1F and 1G in this instance.

There were some differences in the consistency water and the initial set between the cements with the one OPC clinker and the four different gypsums, showing that gypsum type did have some effect upon the setting characteristics.

The ASTM false set tests utilised here have no official normative limits set.

With the C451 false set paste test, it is commonly considered that values of 50% or more are 'acceptable', so all four cements passed this test.

With the C359 false set mortar test, using Ottawa sand and a fixed water/cement ratio of 0.30, values of 45 to 50+ are considered 'satisfactory' and values of 40-45 as 'acceptable', so all four cements can be adjudged to be acceptable. Interestingly, upon remixing values of 50+ were recorded in all four instances, indicating restoration of plasticity after remixing, indicating that no flash set behaviour was present.

Thus gypsum type had no serious effect upon cement workability. The cements utilised the same OPC clinker, and gypsum dehydration to hemihydrate had taken place.

Conflicting results were given by the two false set tests. Cements 2F and 2G passed the C451 test, whilst cements 2A, 2B, 2D and 2G passed the C359 test. The C359 tests were done at a fixed

mogą być uznane za możliwe do przyjęcia. Interesujące jest, że po powtórnym wymieszaniu we wszystkich czterech przypadkach zanotowano wartości 50+, co wskazuje na przywrócenie plastyczności po powtórnym wymieszaniu, a więc nie zaszło błyskawiczne wiązanie.

Rodzaj gipsu nie ma większego wpływu na urabialność. Cementy były sporządzane z tego samego klinkieru OPC i następowała dehydratacja gipsu do gipsu półwodnego.

Sprzeczne wyniki dały dwa oznaczenia fałszywego wiązania. Cementy 2F i 2G przeszły pomyślnie badanie według normy C451, podczas gdy cementy 2A, 2B, 2D i 2G przeszły pomyślnie badanie według normy C359. Badania według normy C359 były przeprowadzane przy ustalonym stosunku wody do cementu i przeszły je pomyślnie cementy o większej zawartości anhydrytu (2D, 2G) a także o zawartości „pośredniej” (2A). Zdziwiałoby, że pomyślnie przeszedł próby także cement 2B, choć zawartość w nim anhydrytu była stosunkowo mała, być może dlatego, że 13,1% zawarte w pozycji „gliny itp.” stanowił głównie kwarc, a nie minerały ilaste.

Te jedyne dwa cementy, które pomyślnie przeszły badanie według normy C451, miały dużą zawartość gliny, choć cement 2G zawierał również dużo anhydrytu. Duża zawartość gliny wymagała dużej ilości wody dla uzyskania odpowiedniej konsystencji, co mogło przysłużyć wystąpieniu fałszywego wiązania. Cement 2F miał najmniejszą zawartość całkowitą siarczany wapniowego. Możliwe, że mogło to zapewnić jego pomyślne przejście przez badania zgodnie z normą C451, ponieważ jest to cement portlandzki odporny na siarczany, w którym ettringit tworzy się w początkowym okresie hydratacji wolniej niż w zwykłym cemencie portlandzkim (7). Oznacza to, że więcej ettringitu tworzy się już po normalnym zmieszaniu i może to zwiększać intensywność przedwczesnego tężenia. Wyraźnie występują sprzeczne reakcje w tych dwóch badaniach, co wyklucza

Tablica 1 / Table 1

ANALIZA KLINKIERÓW PORTLANDZKICH
ANALYSIS OF PORTLAND CLINKERS

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	21,5	21,7	2,4	20,0	21,1	24,1
Pozostałość nierozpuszczalna Insoluble Residua	0,09	0,09	0,12	0,22	0,11	0,08
Al ₂ O ₃	5,0	4,4	5,5	5,7	6,4	4,3
Fe ₂ O ₃	2,1	4,0	2,5	3,9	2,5	0,3
Mn ₂ O ₃	0,06	0,09	0,08	0,11	0,05	0,04
P ₂ O ₅	0,12	0,27	0,15	0,15	0,10	0,15
TiO ₂	0,22	0,36	0,29	0,26	0,33	0,03
CaO	66,9	66,7	65,9	65,1	66,8	68,6
MgO	0,72	1,27	1,01	1,17	0,78	0,33
SO ₃	1,45	0,15	0,34	1,30	0,45	0,36
Strata prażenia Loss on Ignition	0,8	0,3	1,1	0,6	0,6	1,4
K ₂ O całkowity K ₂ O total	0,62	0,15	0,34	0,90	0,76	0,17
K ₂ O rozpuszczalny w wodzie K ₂ O water soluble	0,55	<0,05	0,20	0,78	0,43	<0,05
Na ₂ O całkowity Na ₂ O total	0,22	0,60	0,31	0,38	0,25	0,17
Na ₂ O rozpuszczalny w wodzie Na ₂ O water soluble	0,15	0,05	0,14	0,22	0,07	<0,05
Wolne wapno (CaO) Free Lime (CaO)	0,6	1,1	0,9	1,3	2,4	4,9
Skład mineralny według Bogue'a: Bogue Calculation:						
C ₃ S	65,7	66,4	52,8	60,1	53,9	45,7
C ₂ S	12,2	12,2	24,5	12,1	19,9	34,7
C ₃ A	9,7	4,9	10,4	8,5	12,7	10,9
C ₄ AF	6,4	12,2	7,6	11,9	7,6	0,9
	OP	SRP	OP	OP	OP	WP

Klinkiery:
OP – zwykły klinkier portlandzki
SRP – klinkier portlandzki odporny na siarczany
WP – biały klinkier portlandzki

Clinkers:
OP – Ordinary Portland
SRP – Sulphate-Resisting Portland
WP – White Portland

water/cement ratio and were passed by the cements containing the higher anhydrite levels (2D,2G) and also here the more 'intermediate' level (2A). Surprisingly cement 2B also passed, although its anhydrite content was relatively low, perhaps because its 'clay etc.' content of 13.1% was mostly composed of quartz and not clay minerals.

The only two cements to pass the C451 test both contained high clay contents, although cement 2G also contained high anhydrite. The high clay would have demanded a high water consistency that might have masked the advent of false set. Cement 2F contained the lowest overall calcium sulphate content. It is possible that this might have ensured its passing the C451 test, because this is an SRPC that forms ettringite slower than for OPC during early hydration (7), meaning that more ettringite forms subsequent to normal mixing and could thereby enhance such early stiffening. There are clearly conflicting reactions taking place with these two tests, which do not appear to compare like with like.

The three cements that passed the C359 mortar tests ((3A, 3D,

Tablica 2 / Table 2

ANALIZA GIPSÓW
ANALYSIS OF GYPSUMS

	A	B	C	D	E	F	G
	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	1,4	2,0	4,0	1,9	0,1	2,4	6,0
Pozostałość nierozpuszczalna Insoluble Residue	3,6	8,0	9,4	2,1	0,6	15,1	8,1
Al ₂ O ₃	0,3	0,7	1,6	0,3	<0,05	0,9	1,5
Fe ₂ O ₃	0,6	0,7	1,2	0,3	0,1	0,7	2,3
Strata w 50°C Loss 50°C	0,1	0,1	0,6	0,4	0,03	0,2	0,6
Strata 50°–250°C Loss 50–250°C	17,1	17,3	14,8	9,9	20,1	14,4	8,6
Strata 250°–950°C [#] Loss 250–950°C [#]	0,7	1,1	2,0	0,9	0,7	2,1	2,3
CaO	30,3	28,1	24,7	37,7	32,4	25,8	26,9
MgO	1,9	1,0	4,3	0,6	0,1	1,7	4,3
SO ₃	40,1	39,5	34,0	35,3	45,5	32,9	35,7
CO ₂	3,8	1,1	3,7	10,5	0,25	3,6	3,3
K ₂ O	0,05	0,07	0,13	0,06	<0,05	0,11	0,12
Na ₂ O	0,06	0,05	0,18	0,05	<0,05	0,10	0,84
[#] mniej zawartość CO ₂ [#] minus CO ₂ content							
CaSO ₄ ·2H ₂ O	81,7	82,7	70,7	47,3	96,0	68,8	41,1
CaSO ₄	3,7	1,9	1,9	22,6	1,4	1,5	28,2
CaCO ₃	3,9	0,7	3,7	23,2	0,6	5,0	3,4
MgCO ₃	4,0	1,5	5,7	0,6	0,0	0,2	0,6
Wilgoć Moisture	0,1	0,1	0,6	0,4	0,0	0,2	0,6
Gлина itp. Clay etc.	6,6	13,1	17,4	5,9	2,0	21,8	23,3

Należy zwrócić uwagę na rozbięcie oznaczania strat prażenia, przeprowadzanego przy analizowaniu gipsu:

- Strata w 50°C = Strata w ciągu jednej godziny, odpowiadająca utracie wilgoci resztkowej.
- Strata w przedziale 50°–250°C = Strata w ciągu jednej godziny w 250° mniej strata w 50°C, odpowiadająca utracie wody przy reakcji CaSO₄·2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O.
- Strata w przedziale 250°–950°C = Strata w ciągu jednej godziny w 950°C mniej strata przez jedną godzinę w 250°C, odpowiadająca głównie utracie wody przez minerały ilaste i utracie CO₂ z węglanów.
- Strata CO₂ jest zwykle oznaczana oddzielnie, tak że strata w przedziale 250°–950°C (mniej CO₂) jest przybliżoną miarą wody ściślej związanej w minerałach ilastych.

Note the split in loss-on-ignition determinations that are carried out in gypsum analysis:

- Loss at 50°C = Loss for one hour, and corresponds to residual moisture.
- Loss 50–250°C = Loss for one hour at 250°C – Loss at 50°C, and corresponds to water loss from the reaction CaSO₄·2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O.
- Loss 250–950°C = Loss for one hour at 950°C – Loss for one hour at 250°C, and corresponds mainly to water loss from clay minerals and CO₂ loss from carbonates.
- CO₂ loss is normally determined separately, so that the loss 250–950°C (minus CO₂) is a rough measure of tighter bound clay water.

porównywanie na zasadzie podobieństwa.

Trzy cementy, które przeszły pomyślnie badania w zaprawach według normy C359 (3A, 3D, 3G) to te, w których zawartość anhydrytu była duża względnie znacząca. Natomiast pięć z tych cementów przeszło pomyślnie badania zaczynów według normy C451. W przypadku dwóch cementów (3B, 3F) które przeszły pomyślnie badania zaczynów, a nie przeszły pomyślnie badań zapraw może śmiało się okazać, że te „sprzeczności” były spowodowane większymi konsystencjami wymaganymi w badaniach zaczynów, skutecznie maskującymi zjawisko tężenia.

Nasuwa to spostrzeżenie, że badanie według normy C451 nie było tak krytyczne jak badanie według normy C359, przynajmniej

3G) were those which contained substantial or significant anhydrite contents. However, five of these cements passed the C451 paste tests. In the two cements (3B, 3F) that passed the paste and not the mortar tests, it could well be that these 'discrepancies' were due to the higher consistencies required in the paste test effectively disguising the stiffening phenomenon.

This suggests that the C451 test is not as discerning as C359, at least when this particular OPC clinker was employed in the cements with the seven different gypsums. Basically these two test methods are not strictly comparable as they are actually measuring different aspects of the early hydration of these Portland cements.

For the cement 4F, the poor mortar test performance is likely to be due to the gypsum containing low anhydrite and high clay levels. The 100% pass

in the paste test in apparent contradiction is most likely due to the high consistency water requirement (29.25%) effectively 'mixing out' any early stiffening tendencies here. The 'marginal' stiffening shown in cements 4C and 4E can be attributed respectively to low anhydrite and relatively high clay for 4C and low impurity levels for 4E meaning that there is more gypsum present to be dehydrated to hemihydrate allowing relatively greater stiffening to take place.

With clinker 4, gypsum quality is important for ascertaining whether cements made from this clinker are likely to stiffen or not.

In the C451 false set paste test, only two cements (5A, 5B) fail whilst the other five pass. The two cements that failed had lower

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 1 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 1 AND GYPSUMS A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania, min Initial set, minutes	Zagłębienie początkowe, mm Initial Penetration, mm	Zagłębienie końcowe, mm Final Penetration, mm	Zmiana zagłębienia, % Change in Penetration, %
1A	26,50	245	36	20	56
1B	27,25	195	35	24	69
1C	26,25	190	36	34	94
1D	25,75	220	36	20	56
1E	–	–	–	–	–
1F	–	–	–	–	–
1G	–	–	–	–	–

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar Zagłębienie, mm / Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
1A	50+	50+	48+	46	50+
1B	50+	50+	45	41	50+
1C	50+	50+	46	44	50+
1D	50+	50+	49	46	50+
1E	–	–	–	–	–
1F	–	–	–	–	–
1G	–	–	–	–	–

wówczas, kiedy ten specyficzny klinkier OPC był używany w cementach z siedmioma różnymi gipsami. Zasadniczo te dwie metody badania nie są ściśle porównywalne, ponieważ mierzą one różne przejawy hydratacji w początkowym okresie tych cementów portlandzkich.

Wszystkie te cementy przeszły pomyślnie badanie fałszywego wiązania zaczynu według normy C451, natomiast w badaniach fałszywego wiązania zaprawy jeden (4F) nie spełnił wymagań, a dwa inne (4C, 4E) w najlepszym razie mogą być określone jako „marginesowe” w opieraniu się przed fałszywym wiązaniem.

W przypadku cementu 4F słabe wyniki badania zaprawy są spowodowane przypuszczalnie małą zawartością anhydrytu w gipsie, a dużą zawartością gliny. Pozostający w pozornej sprzeczności 100% wynik badania zaczynu jest przypuszczalnie spowodowany dużym zapotrzebowaniem wody (29,25%) skutecznie „rugującym” wszelkie występujące tu tendencje przedwczesnego tężenia. „Marginesowe” tężenie stwierdzone w przypadku cementów 4C i 4E może być przypisane odpowiednio małej zawartości anhydrytu i stosunkowo dużej zawartości gliny w gipsie dla cementu 4C oraz małej zawartości zanieczyszczeń w przypadku cementu 4E, co oznacza że jest tam dużo gipsu, który ulega dehydratacji do gipsu półwodnego, prowadząc do stosunkowo intensywnego tężenia.

W przypadku klinkieru 4 jakość gipsu jest ważna dla zapewnienia by cementy sporządzone z tego klinkieru nie wykazywały przed-

water consistencies than those which passed this test. This again suggested that where water consistency is raised (in this case to 27.00% or more), false set appears to be effectively masked.

However, in the C351 false set mortar test only two cements (5D, 5G) can be said to be 'marginal', with the other five failing – the stiffening in two cements (5A, 5B) being particularly severe.

The greater propensity for false set in this test with clinker 4 is likely to be due to the higher C3A level (12.7%), which is not so good for set regulation during the 'dormant' period prior to setting and hardening taking place.

5D and 5G are reasonable – both contain appreciable anhydrite levels. The lack of 50+ levels of penetration for cements 5D and 5G is probably caused by the higher C₃A level of clinker 5 showing somewhat inferior set regulation, as compared with the corresponding situation(s) in the lower C₃A clinker-containing cements.

lower C₃A clinker-containing cements.

Clinker 6 (a white Portland clinker) gave the worst false set results with these six gypsums. All the gypsums failed the C359 false set mortar test, irrespective of their composition. This meant that the presence of high relative levels of natural anhydrite in two of the cements (6D, 6G) did not alleviate false set at all. With the C451 false set paste test only one cement (6C) passed the test. This had a high consistency water content (27.0%) which might have masked stiffening. However, where there were higher consistencies and high clay contents ((6F, 6G) then the greater water consistencies were insufficient per se to mask the early stiffening effect.

The reasons why anhydrite did not appear to be beneficial here are twofold:

- The free lime content of the white clinker component was very high (4.9%) and its early hydration at such a relatively high level would have contributed to stiffening.
- The white clinker with its low sulphate and alkali content would have formed ettringite much slower than for an OPC (8). In the latter most ettringite arises during the first minute or so during normal mixing and stiffening can readily be mixed out. In a WPC much less stiffening arises during such mixing and more readily forms subsequent to mixing. As a result stiffening arising from ettringite formation takes place during the testing period.

Tablica 4 / Table 4

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 2 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 2 AND GYPSUMS A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
2A	26,00	230	31	4	13
2B	25,25	165	35	3	9
2C	27,50	140	30	0	0
2D	24,00	135	30	0	0
2E	24,75	160	30	2	7
2F	27,75	195	37	35	95
2G	26,50	205	38	37	97

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
2A	50+	50+	48	46	50+
2B	50+	50+	50+	50+	50+
2C	50+	0	0	0	50+
2D	50+	50+	45	45	50+
2E	50+	25	0	0	50+
2F	44	0	0	0	49
2G	50+	50+	50+	50+	50+

wczesnego tężenia.

W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 tylko dwa cementy nie spełniły wymagań, podczas gdy pięć pozostałych przeszło próby pomyślnie. Te dwa cementy które nie odpowiadały wymaganiom miały mniejsze zapotrzebowanie wody niż te które przeszły badania pomyślnie. To ponownie kazało nam wysunąć przypuszczenie, że kiedy wzrasta zapotrzebowanie wody (w tym przypadku do 27,00% lub więcej) fałszywe wiązanie jest skutecznie maskowane.

Jednak w badaniach fałszywego wiązania zapraw według normy C351 tylko o dwóch cementach (5D, 5G) można powiedzieć, że są „marginesowe”, a pozostałych pięć nie spełniało wymagań – przy czym w przypadku dwóch cementów (5A i 5B) przedwczesne tężenie było szczególnie intensywne. Większa skłonność do fałszywego wiązania w przypadku klinkieru 4 jest przypuszczalnie spowodowana większą zawartością C₃A (12,7%), która także nie jest korzystna dla regulacji wiązania w okresie indukcji, zanim nastąpi wiązanie i twardnienie.

Zachowanie się cementów 5D i 5G jest zrozumiałe: obydwa zawierają znaczną ilość anhydrytu. To, że nie występuje zagłębienie 50+ w przypadku cementów 5D i 5G jest przypuszczalnie spowodowane dużą zawartością C₃A w klinkierze 5, który wykazuje nieco słabszą regulację wiązania w porównaniu z cementami z klinkierów o mniejszej zawartości C₃A.

These results indicate how gypsum type affects water consistency with given clinkers.

The lower the water consistency, the lower the water demand is, which is beneficial from the general workability viewpoint.

The average water consistencies per clinker are compared for each clinker type and are graded below in order of ascending

consistency:

1st – 2_{av}, water consistency 25.50%:

SRPC, low K₂O, moderate ferrite, lowish C₃A, lowish free lime, highish P₂O₅, high C₃S, high Na₂O.

2nd – 1_{av}, water consistency 26.50%:

OPC, low free lime, lowish P₂O₅, low Na₂O, high K₂O, high clinker SO₃, high C₃S.

=3rd – 3_{av}, water consistency 27.00%:

OPC, lowish free lime, low C₃S, low ferrite, moderate alkalis, moderate C₃A, high C₂S.

=3rd – 5_{av}, water consistency 27.00%

OPC, low C₃S, low ferrite, moderate C₂S, moderate Na₂O, highish free lime, high K₂O, high C₃A.

5th – 6_{av}, water consistency 27.50%

WPC, very low ferrite, very low alkalis, low C₃S, moderate C₃A, high C₂S, very high free lime.

6th – 4_{av}, water consistency 28.25%

OPC, low C₂S, moderate free lime, moderate C₃A, moderate ferrite, moderate C₃S, high clinker SO₃, very high alkalis.

The average water consistencies per gypsum are compared for each gypsum type and are graded below in order of ascending consistency:

=1st – D_{av}, water consistency 26.25%: high anhydrite, high calcite.

=1st – E_{av}, water consistency 26.25%: highly pure gypsum with low impurity levels.

3rd – A_{av}, water consistency 26.75%: low clay, lowish anhydrite

Klinkier 6 (biały klinkier portlandzki) osiągnął najgorsze wyniki badania fałszywego wiązania z sześcioma z dodawanych gipsów. Wszystkie gipsy zawiodły w badaniu fałszywego wiązania zaprawy według normy C359, niezależnie od swego składu. Oznacza to, że obecność stosunkowo dużych ilości naturalnego anhydrytu w dwóch z tych cementów (6D i 6G) nie złagodziło wcale fałszywego wiązania. W badaniach fałszywego wiązania zaczynu według normy C451 tylko jeden cement (6C) przeszedł pomyślnie badanie. Miał on duże zapotrzebowanie wody (27,0%), co mogło zamaskować tężenie. Jednak tam gdzie były potrzebne większe ilości wody dla uzyskania konsystencji normowej i duże zawartości gliny (6F i 6G) większe zapotrzebowania wody dla zapewnienia konsystencji normowej były niewystarczające per se do zamaskowania zjawiska przedwczesnego tężenia.

Powody dla których anhydryt nie okazał się tutaj korzystny są dwójakie:

- Zawartość wolnego wapna w składniku jakim był biały klinkier była bardzo duża (4,9%) i jego hydratacja w początkowym okresie przy tak dużej stosunkowo jego ilości przyczyniałaby się do przedwczesnego tężenia.
- W przypadku białego klinkieru przy małej zawartości w nim siarczanu i alkaliów ettringit tworzy się znacznie wolniej niż w przypadku OPC (8). W tym ostatnim większość ettringitu pojawia się mniej więcej w pierwszej minucie podczas normalnego mieszania i tężenie może być łatwo przewyciężone mieszaniem. W WPC znacznie słabsze tężenie pojawia się podczas takiego mieszania i wyraźniej występuje po zakończeniu mieszania. W rezultacie tężenie wynikające z tworzenia się ettringitu ma miejsce w okresie badania.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na zapotrzebowanie wody dla uzyskania normowej konsystencji cementu z danego klinkieru. Im niższa konsystencja tym mniejsze jest zapotrzebowanie wody, co jest korzystne z punktu widzenia urabialności.

Średnie zapotrzebowania wody dla uzyskania normowej konsystencji dla każdego z klinkierów porównano dla wszystkich rodzajów klinkieru i uszeregowano niżej według rosnącego zapotrzebowania wody:

Pierwsze – 2_{sr} , zapotrzebowanie wody 25,50%:

Tablica 5 / Table 5

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 3 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 3 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
3A	27,25	200	30	26	87
3B	27,50	220	35	30	86
3C	27,75	255	31	0	0
3D	26,75	270	34	27	79
3E	25,75	225	32	0	0
3F	27,75	225	36	30	83
3G	26,50	205	31	25	81

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
3A	50+	45	43	41	50+
3B	50+	38	0	0	50+
3C	50+	0	0	0	50+
3D	50+	49	47	46	50+
3E	50+	10	0	0	50+
3F	50+	0	0	0	50+
3G	50+	50+	48	48	50+

and carbonates.

4th – B_{av}, water consistency 27.00%: low anhydrite and carbonates, fairly high clay.

=5th – C_{av}, water consistency 27.75%: low anhydrite, low calcite, high clay.

=5th – G_{av}, water consistency 27.75%: low dihydrate gypsum, high anhydrite, high clay.

7th – F_{av}, water consistency 28.50%: low anhydrite, lowish calcite, high clay.

These results indicate how gypsum type affects initial setting time with given clinkers.

The lower the setting time, the more reactive the cement is in its early hydration stages.

The average cement initial setting times are compared for each clinker type and are graded in order of ascending initial set:

1st – 6_{av}, initial set 155 minutes:

WPC, very low ferrite, very low alkalis, low C₃S, moderate C₃A, high C₂S, very high free lime.

SRPC, mała zawartość K_2O , umiarkowana żelazianu, dość mała C_3A , dość mała wolnego wapna, duża C_3S , duża Na_2O .

Drugie – 1_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,50%:

OPC, mała zawartość wolnego wapna, dość mała P_2O_5 , mała Na_2O , duża K_2O , duża SO_3 w klinkierze, duża C_3S .

=Trzecie – 3_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%:

OPC, dość mała zawartość wolnego wapna, mała C_3S , mała żelazianu, umiarkowana alkaliów, umiarkowana C_3A , duża C_2S .

=Trzecie – 5_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%:

OPC, mała zawartość C_3S , mała żelazianu, umiarkowana C_2S , umiarkowana Na_2O , dość duża wolnego wapna, duża K_2O , duża C_3A .

Piąte – 6_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,50%:

WPC, bardzo mała zawartość żelazianu, bardzo mała alkaliów, mała C_3S , umiarkowana C_3A , duża C_2S , bardzo duża wolnego wapna.

Szóste – 4_{sr}, zapotrzebowanie wody 28,25%:

OPC, mała zawartość C_2S , umiarkowana wolnego wapna, umiarkowana C_3A , umiarkowana żelazianu, umiarkowana C_3S , duża SO_3 w klinkierze, bardzo duża alkaliów.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na konsystencję cementu z każdego z klinkierów. Im niższa konsystencja tym mniejsze jest zapotrzebowanie wody, co jest korzystne z punktu widzenia urabialności.

Średnie zapotrzebowania wody dla poszczególnych gipsów porównano dla różnych rodzajów gipsu i uszeregowano niżej według rosnącej konsystencji:

=Pierwsze – D_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,25%: duża zawartość anhydrytu, duża kalcytu.

=Pierwsze – E_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,25%: bardzo czysty gips z małymi zawartościami zanieczyszczeń.

Trzecie – A_{sr}, zapotrzebowanie wody 26,75%: mała zawartość gliny, dość mała anhydrytu i węglanów.

Czwarte – B_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,00%: mała zawartość anhydrytu i węglanów, dość duża gliny.

Tablica 6 / Table 6

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 4 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
4A	28,25	205	38	37	97
4B	28,50	185	37	37	100
4C	28,75	175	36	22	61
4D	27,00	195	38	32	84
4E	27,50	205	37	36	97
4F	29,25	180	37	37	100
4G	28,50	175	36	36	100

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
4A	50+	50+	50+	50+	50+
4B	50+	50+	50+	50+	50+
4C	50+	50+	45	43	50+
4D	50+	50+	50+	50+	50+
4E	50+	50+	45	45	50+
4F	38	25	20	20	50+
4G	50+	50+	50+	50+	50+

2nd – 5_{av}, initial set 170 minutes:

OPC, low C_3S , low ferrite, moderate C_2S , moderate Na_2O , highish free lime, high K_2O , high C_3A .

3rd – 2_{av}, initial set 175 minutes:

SRPC, low K_2O , moderate ferrite, lowish C_3A , lowish free lime, highish P_2O_5 , high C_3S , high Na_2O .

4th – 4_{av}, initial set 190 minutes:

OPC, low C_2S , moderate free lime, moderate C_3A , moderate ferrite, moderate C_3S , high clinker SO_3 , very high alkalis.

5th – 1_{av}, initial set 215 minutes:

OPC, low free lime, lowish P_2O_5 , low Na_2O , high K_2O , high clinker SO_3 , high C_3S .

6th – 3_{av}, initial set 230 minutes:

OPC, lowish free lime, low C_3S , low ferrite, moderate alkalis, moderate C_3A , high C_2S .

The average cement setting times are compared for each gypsum type and are graded in order of ascending initial set with important aspects of the 'gypsum' content highlighted:

1st – E_{av}, initial set 175 minutes: highly pure gypsum with low im-

=Piąte – C_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,75%: mała zawartość anhydrytu, mała kalcytu, duża gliny.

=Piąte – G_{sr}, zapotrzebowanie wody 27,75%: mała zawartość gipsu dwuwodnego, duża anhydrytu, duża gliny.

Siódme – F_{sr}, zapotrzebowanie wody 28,50%: mała zawartość anhydrytu, dość mała kalcytu, duża gliny.

Wyniki te pokazują jak rodzaj gipsu wpływa na początek wiązania w przypadku różnych klinkierów. Im krótszy czas wiązania tym bardziej reaktywny jest cement w początkowych stadiach hydratacji.

Porównano średnie początki wiązania dla każdego rodzaju klinkieru i uszeregowano je według rosnących wartości początku wiązania:

Pierwszy – 6_{sr}, początek wiązania 155 min:

WPC, bardzo mała zawartość żelazianu, bardzo mała alkaliów, mała C₃S, umiarkowana C₃A, duża C₂S, bardzo duża wolnego wapna.

Drugi – 5_{sr}, początek wiązania 170 min:

OPC, mała zawartość C₃S, mała żelazianu, umiarkowana C₂S, umiarkowana Na₂O, dość duża wolnego wapna, duża K₂O, duża C₃A.

Trzeci – 2_{sr}, początek wiązania 175 min:

SRPC, mała zawartość K₂O, umiarkowana żelazianu, dość mała wolnego wapna, dość duża P₂O₅, duża C₃S, duża Na₂O.

Czwarty – 4_{sr}, początek wiązania 190 min:

OPC, mała zawartość C₂S, umiarkowana wolnego wapna, umiarkowana C₃A, umiarkowana żelazianu, umiarkowana C₃S, duża SO₃ w klinkierze, bardzo duża alkaliów.

Piąty – 1_{sr}, początek wiązania 215 min:

OPC, mała zawartość wolnego wapna, dość mała P₂O₅, mała Na₂O, duża K₂O, duża SO₃ w klinkierze, duża C₃S.

Szósty – 3_{sr}, początek wiązania 230 min:

OPC, dość mała zawartość wolnego wapna, mała C₃S, mała żelazianu, umiarkowana alkaliów, umiarkowana C₃A, duża C₂S.

Średnie początki wiązania cementów porównano dla każdego rodzaju gipsu i przedstawiono niżej według rosnącej wartości początku wiązania z podkreśleniem ważnych aspektów zawartości „gipsu”:

Tablica 7 / Table 7

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 4 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 5 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Falszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
5A	25,50	165	37	2	5
5B	26,75	150	38	1	3
5C	29,00	195	36	33	92
5D	27,00	180	38	38	100
5E	27,75	155	37	37	100
5F	28,50	180	37	33	89
5G	27,50	175	33	29	88

Cement	Falszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
5A	50+	50+	19	0	50+
5B	50+	25	0	0	50+
5C	50+	42	33	23	50+
5D	50+	50+	48	45	50+
5E	37	22	12	10	50+
5F	43	41	33	29	50+
5G	50+	50+	46	44	50+

purity levels.

2nd – B_{av}, initial set 180 minutes: low anhydrite and carbonates, fairly high clay.

3rd – G_{av}, initial set 185 minutes: low dihydrate gypsum, high anhydrite, high clay.

=4th – C_{av}, initial set 190 minutes: low anhydrite, low calcite, high clay.

=4th – F_{av}, initial set 190 minutes: low anhydrite, lowish calcite, high clay.

6th – D_{av}, initial set 195 minutes: high anhydrite, high calcite.

7th – A_{av}, initial set 205 minutes: low clay, lowish anhydrite and carbonates.

3. Summary of Tests Using Different Clinkers and Gypsums

Note that the terms high, moderate and low refer to each constituent being compared at its normally found level and are not based upon comparisons across the board within each component (clinker or gypsum) of the cement. For instance, in Portland clinkers 1.0% is a high level for alkali, but 58% is a low level for C₃S.

Pierwszy – E_{sr}, początek wiązania 175 min: bardzo czysty gips o małej zawartości zanieczyszczeń.

Drugi – B_{sr}, początek wiązania 180 min: mała zawartość anhydrytu i węglanów, dość duża gliny.

Trzeci – G_{sr}, początek wiązania 185 min:

mała zawartość gipsu dwuwodnego, duża anhydrytu, duża gliny.

=Czwarty – C_{sr}, początek wiązania 190 min:

mała zawartość anhydrytu, mała kalcytu, duża gliny.

=Czwarty – F_{sr}, początek wiązania 190 min:

mała zawartość anhydrytu, dość mała kalcytu, duża gliny.

Szósty – D_{sr}, początek wiązania 195 min:

duża zawartość anhydrytu, duża kalcytu.

Siódmy – A_{sr}, początek wiązania 205 min:

mała zawartość gliny, dość mała anhydrytu i węglanów.

Tablica 8 / Table 8

CEMENTY UZYSKANE PRZEZ ZMIELENIE KLINKIERU 6 I GIPSÓW A-G
CEMENTS GROUND FROM CLINKER 6 AND GYPSUM A-G

Cement	Wiązanie – BS 12 BS 12 Setting		Fałszywe wiązanie – zaczyn – ASTM C451 ASTM C451 False Set Paste		
	Normowe zapotrzebowanie wody, % Standard Consistency, %	Początek wiązania min Initial Set minutes	Zagłębienie początkowe mm Initial Penetration mm	Zagłębienie końcowe mm Final Penetration mm	Zmiana zagłębienia % Change in Penetration %
6A	26,75	170	30	1	3
6B	27,00	160	31	3	10
6C	27,50	185	30	20	67
6D	26,50	165	32	10	31
6E	25,75	100	32	3	9
6F	28,75	165	30	1	3
6G	29,25	155	35	7	20

Cement	Fałszywe wiązanie – zaprawa – ASTM C359 ASTM C359 False Set Mortar				
	Zagłębienie, mm Penetration, mm				
	3 min	5 min	8 min	11 min	Powtórne wymieszanie Remix
6A	50+	16	4	0	50+
6B	50+	38	8	2	50+
6C	50+	48	20	13	50+
6D	50+	43	29	21	50+
6E	50+	50+	38	12	50+
6F	50+	49	23	3	50+
6G	50+	50+	46	9	50+

Tablica 9 / Table 9

ZAPOTRZEBOWANIE WODY DLA UZYSKANIA NORMOWEJ KONSYSTENCJI ZACZYNU CEMENTOWEGO: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

WATER CONSISTENCIES: EACH CLINKER WITH DIFFERENT GYPSUM

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Numbers indicate the clinker types and letters the gypsum types in the cements produced

Użyty cement:

Clinker used:

	1	2	3	4	5	6					
Zapotrzebowanie wody w % dla różnych cementów podane dla każdego rodzaju klinkieru: Water Consistencies (%) for the different cements given under each clinker type:											
1A	26,50	2A	26,00	3A	27,25	4A	28,25	5A	25,50	6A	26,75
1B	27,25	2B	25,25	3B	27,50	4B	28,50	5B	26,75	6B	27,00
1C	26,25	2C	27,50	3C	27,75	4C	28,75	5C	29,00	6C	27,50
1D	25,75	2D	24,00	3D	26,75	4D	27,00	5D	27,00	6D	26,50
1E	–	2E	24,75	3E	25,75	4E	27,50	5E	27,75	6E	25,75
1F	–	2F	27,75	3F	27,75	4F	29,25	5F	28,50	6F	28,75
1G	–	2G	26,50	3G	26,50	4G	28,50	5G	27,50	6G	29,25
Średnia Average	26,50		25,50		27,00		28,25		27,00		27,50

3. Podsumowanie badań z użyciem różnych klinkierów i gipsów

Należy zwrócić uwagę, że określenia: duża zawartość, średnia i mała odnoszą się do porównań ze zwykle spotykanymi zawarto-

It is very clear that both clinker factors and gypsum factors influence early cement hydration, including the propensity or otherwise to stiffen. As a result both water consistency, which influences water demand (an important workability factor), and initial set (a

Tablica 10 / Table 10

ZAPOTRZEBOWANIE WODY DLA UZYSKANIA NORMOWEJ KONSYSTENCJI ZACZYNU CEMENTOWEGO: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

CEMENT WATER CONSISTENCIES: EACH GYPSUM WITH DIFFERENT CLINKERS

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Letters indicate the gypsum types and numbers the clinker types in the cements produced

Użyty cement:

Gypsum used:

	A		B		C		D		E		F		G
Zapotrzebowanie wody w % dla różnych cementów podane dla każdego rodzaju klinkieru Water Consistencies (%) for the different cements given under each gypsum type													
1A	26,50	1B	27,25	1C	26,25	1D	25,75	1E	–	1F	–	1G	–
2A	26,00	2B	25,25	2C	27,50	2D	24,00	2E	264,75	2F	27,75	2G	26,50
3A	27,25	3B	27,50	3C	27,75	3D	26,75	3E	295,75	3F	27,75	3G	26,50
4A	28,25	4B	28,50	4C	28,75	4D	27,00	4E	27,50	4F	29,25	4G	28,50
5A	25,50	5B	26,75	5C	29,00	5D	27,00	5E	27,75	5F	28,50	5G	27,50
6A	26,75	6B	27,00	6C	27,50	6D	26,50	6E	25,75	6F	28,75	6G	29,25
Średnia Average	26,75		27,00		27,75		26,25		26,25		28,50		27,75

Tablica 11 / Table 11

POCZĄTKI WIĄZANIA CEMENTÓW: KAŻDY KLINKIER Z RÓŻNYMI GIPSAMI

CEMENT INITIAL SETTING TIMES: EACH CLINKER WITH DIFFERENT GYPSUMS

Cyfry oznaczają rodzaj klinkieru, a litery rodzaj gipsu w wytworzonych cementach

Numbers indicate the clinker types and letters the gypsum types in the cements produced

Użyty klinkier:

Clinker used:

	1		2		3		4		5		6
Początek wiązania w min dla poszczególnych cementów jest podany dla każdego rodzaju klinkieru Initial setting time (minutes) for the different cements are given under each clinker type											
1A	245	2A	230	3A	200	4A	28,25	5A	25,50	6A	26,75
1B	195	2B	165	3B	220	4B	28,50	5B	26,75	6B	27,00
1C	190	2C	140	3C	255	4C	28,75	5C	29,00	6C	27,50
1D	220	2D	135	3D	270	4D	27,00	5D	27,00	6D	26,50
1E	–	2E	160	3E	225	4E	27,50	5E	27,75	6E	25,75
1F	–	2F	195	3F	225	4F	29,25	5F	28,50	6F	28,75
1G	–	2G	205	3G	205	4G	28,50	5G	27,50	6G	29,25
Średnia Average	215		175		230		28,25		27,00		27,50

ściami danego składnika, a nie są oparte na porównaniach zawartości składników występujących w każdym z dwóch rozważanych składników cementu: klinkieru lub gipsu. Na przykład w klinkierach portlandzkich 1,0% to duża zawartość w przypadku alkaliów, ale 58% to mała zawartość w przypadku C₃S.

Jest jasne, że zarówno parametry klinkieru jak i parametry gipsu wpływają na hydratację cementu w początkowym okresie, w tym na skłonność lub brak skłonności do tężenia. W rezultacie zarówno konsystencja, która wpływa na zapotrzebowanie wody (ważny parametr urabialności), jak i początek wiązania (miara reaktywności cementu szybkotwardniejącego) zależą od odpowiednich składów klinkieru i gipsu.

Co do klinkierów to duża zawartość wolnego wapna i duża zawartość alkaliów sprzyjają przedwczesnemu tężeniu. Wolne wapno reaguje tworząc wodorotlenek: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$; reagując

measure of high early cement reactivity) are dependent upon the respective compositions of the clinker and the gypsum for their overall performance.

For the clinkers, high free lime and high alkali contents favour early stiffening. Free lime reacts by forming the hydroxide $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, which in reacting with water stiffens the cementitious mix and subsequently enhances formation of the binder C-S-H from C₃S (alite) and also ferrite hydration in addition to C₃A hydration. High alkali contents accelerate C-S-H formation directly, which stiffens up the mix at early stages of hydration.

Ettringite formation can assist stiffening in sulphate-resisting Portland cement (SRPC) and in white Portland cement (WPC) by forming at a slower rate than in ordinary Portland cement (OPC) (8). In the latter most ettringite is formed during the first minute or so of hydration during normal mixing and thus avoiding subsequent

