

Wpływ PbO na proces wiązania i twardnienia cementu portlandzkiego

Effect of PbO on setting and hardening of Portland cement

1. Wprowadzenie

Związki ołowiu są, obok związków innych metali ciężkich, obecne w materiałach odpadowych pochodzenia przemysłowego i produktach ubocznych spalania, stosowanych często jako surowce uzupełniające w produkcji materiałów wiążących i betonów. W hydratyzującym tworzywie cementowym dochodzi do ich immobilizacji, wynikającej z właściwości fizykochemicznych matrycy spoiwowej i gwarantującej znaczne ograniczenie wymywalności (do poziomu ppm) (1). Żelowa faza C-S-H o niestabilnym składzie chemicznym i zaburzonej strukturze pozostaje w równowadze z alkalicznym roztworem obecnym w porach, co sprzyja wytrącaniu trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich (przede wszystkim wodorotlenków), a dzięki dużej powierzchni rozwiniętej wykazuje dobre właściwości sorpcyjne (2). Mała przepuszczalność i porowatość (zwarta mikrostruktura) uniemożliwia transport płynnych substancji toksycznych. Liczne defekty sprzyjają podstawniom i wbudowywaniu się obcych jonów. Działanie wymienionych czynników jest synergiczne (2).

Związki metali ciężkich, w tym także ołowiu nie są jednakże obojętne dla procesu hydratacji i wiązania cementu, co zaobserwowano już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku (3). Badania nad wpływem metali ciężkich na hydratację cementu zapoczątkowane wiele lat temu wykazały istotne opóźnienie wiązania, jednak ówczesne techniki badawcze nie pozwalały na pełne wyjaśnienie mechanizmu procesów zachodzących w wyniku oddziaływania pomiędzy związkami metali ciężkich i zaczynem. Działanie opóźniające tłumaczono wytrącaniem się nierozpuszczalnych wodorotlenków i soli w środowisku alkalicznym zaczynu, wskazując równocześnie na możliwość modyfikacji faz tworzących się jako produkty hydratacji cementu.

Program badań mających na celu wyjaśnienie roli związków ołowiu w procesie hydratacji cementu uwzględnił w pierwszej kolejności określenie wpływu PbO na kinetykę wydzielania ciepła i kształtowanie właściwości użytkowych cementów portlandzkich.

1. Introduction

The lead containing compounds occur, apart from the other heavy metal compounds, in the industrial wastes and by-products from the combustion process, used frequently as supplementary raw materials in the production of cementitious materials and concretes. They are immobilized (stabilized) in hydrating cement paste, due to the physical and chemical properties of cement matrix; therefore a significant reduction of leaching (up to ppm level) is guaranteed (1). The gel-like C-S-H phase of unstable chemical composition and disordered structure is in equilibrium with alkaline pore solution and, as a consequence, the precipitation of hardly soluble compounds (mainly hydroxides) is thus promoted. This C-S-H shows, owing to the high internal surface, very good absorbability (2). Low permeability and porosity (compact microstructure) makes the transport of toxic liquids impossible. The replacement and incorporation of foreign ions is promoted by numerous defects. All the factors mentioned above are of the synergic character (2).

Heavy metal compounds, including lead ones, are not inert as far as the hydration process is concerned. This was observed and reported for the first time in sixties of XXc. (3). The studies on the effect of heavy metal compounds on cement hydration started many years ago and showed a considerable retardation of setting. However, the scientific methods used did not allow for explaining the mechanisms of interaction between heavy metals and cement paste. The retarding effect was attributed to the precipitation of insoluble hydroxides and salts in alkaline environment of cement paste. The possibility of modification of phases formed as the hydration products was also pointed out.

As the first step of the project aimed in the elucidation of lead compounds effect on cement hydration the role of PbO in the heat evolution and standard properties modification was investigated.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano dwa cementy portlandzkie przygotowane w laboratorium z dwóch różnych klinkierów portlandzkich, pochodzących z produkcji przemysłowej, różniących się składem chemicznym i fazowym (tablica 1). Klinkiery zmielono w laboratoryjnym młynku kulowym z naturalnym gipsem dwuwodnym, użytym w charakterze regulatora wiązania, do powierzchni właściwej $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ wg Blaine'a. Jako nośnik ołowiu zastosowano tlenek ołowiu(II) PbO analitycznej czystości - najczęściej spotykany w materiałach odpadowych, a zwłaszcza w popiołach po spalaniu, związek ołowiu, dodawany w ilości 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% i 5% masy cementu.

Jako podstawową metodę badawczą do oceny postępu hydratacji wykorzystano mikrokalorymetrię różnicową. Kalorymetria jest jedną z niewielu metod badawczych umożliwiających śledzenie w sposób ciągły zmian zachodzących w hydratyzującej mieszaninie. Po początkowym intensywnym wydzieleniu ciepła, co ma miejsce w czasie około 40 minut do 1 godziny od zarobienia cementu wodą, zaczyn powraca do temperatury początkowej hydratacja ulega zahamowaniu. Po pewnym czasie wydzielenie ciepła zostaje wznowione i na krzywej kalorymetrycznej pojawia się drugi, „podstawowy” pik. Domieszki opóźniające hydratację przynoszą zmniejszenie szybkości wydzielenia ciepła, wydłużenie okresu indukcji, zmniejszenie ilości ciepła po określonym czasie od zarobienia spoiwa wodą.

Kinetykę wydzielenia ciepła śledzono za pomocą nieizotermicznie – nieadiabatycznego mikrokalorymetru różnicowego typu BMR, skonstruowanego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, na pięciogramowych próbkach cementów, przy $w/c=0,5$. Przeprowadzono też badania mające na celu ocenę wpływu tlenku ołowiu

Tablica 1/ Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I SKŁAD FAZOWY KLINKIERÓW CEMENTOWYCH (OBLICZONY METODĄ BOGUE'A)

CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT CLINKERS (CALCULATED BY BOGUE METHOD)

Składnik Component	Zawartość, % / Percentage, % by mass	
	Klinkier 1 / Clinker 1	Klinkier 2 / Clinker 2
CaO	65,55	68,11
SiO ₂	21,33	22,57
Al ₂ O ₃	5,46	4,97
Fe ₂ O ₃	2,65	2,13
MgO	1,06	0,82
SO ₃	0,71	0,40
Alkalia / Alkalis	1,05	0,37
Straty prażenia/L.O.I.	0,28	0,25
C ₃ S	64,2	68,05
C ₂ S	12,6	13,23
C ₃ A	9,9	6,79
C ₄ AF	8,1	7,28
CaO _w / CaO _{free}	1,2	0,68

2. Experimental

2.1. Materials and methods

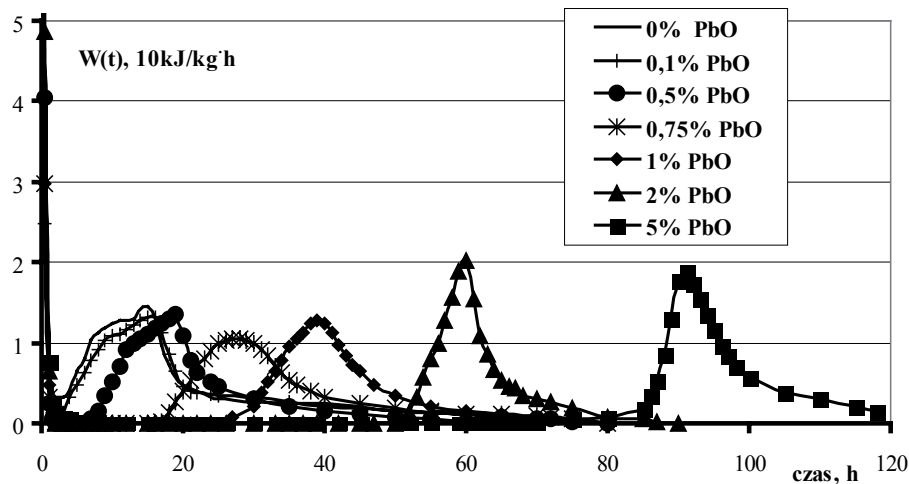
The two portland cement samples were used in the experiments. These cements were produced from the two different industrial cement clinkers. The cements showed different chemical and phase composition (see Table 1). The clinkers were ground in a laboratory ball mill together with natural gypsum (95% Portland cement clinker + 5% gypsum) used as set controlling agent to the specific surface of $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine). The lead oxide PbO of analytical purity was used as lead – bearing compound (the most frequently occurring in wastes, particularly after incineration, Pb containing compound), added as 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% and 5% by weight of cement.

The microcalorimetry was applied as a basic method for the hydration progress estimation. Among the other techniques, this gives the possibility to follow the changes occurring in the hydrating mixture in a continuous way from the beginning of the process. After the initial intensive heat flux, within the first 40 minutes to 1 hour from mixing with water, the paste comes back to the starting temperature and the retardation of hydration is observed. After a time the heat is evolved again and the second “main” peak appears on the calorimetric curve. Every retarding additive brings about the reduction of the rate of heat evolution, elongation of the induction period as well as the reduction of total heat value throughout some given period of time. Heat evolution measurements were carried out by use of differential microcalorimeter BMR (non-isothermal – non-adiabatic; constructed in the Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science) on the pastes produced at w/c ratio 0,5 using 5g cement specimen. The starting temperature was kept constant at 25°C. The tests aimed in the determination of PbO effect on the standard properties of pastes (setting time, volume changes) and mortars (flexural and compressive strength) were also done following the procedures given in PN-EN 196 standards. The fresh pastes and mortars were carefully observed with aim to characterize their fluidity, bleeding and segregation.

2.2. Results

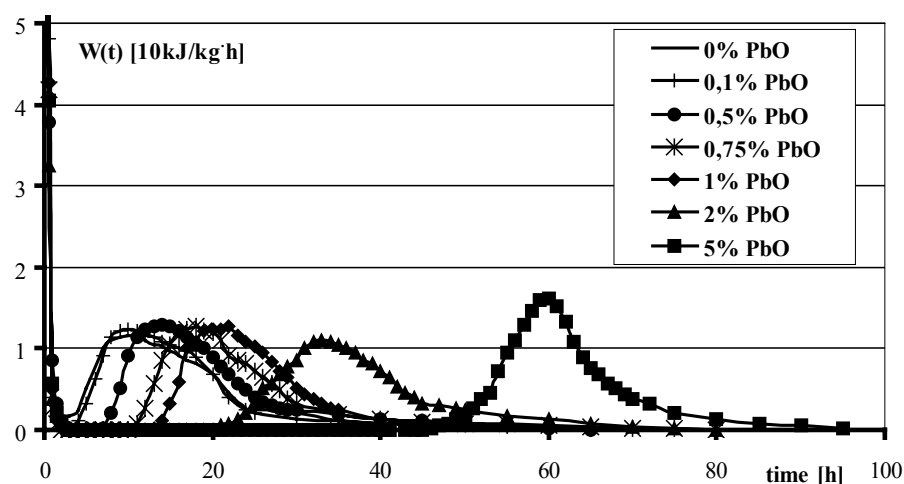
The sets of calorimetric data (rate of heat evolution vs. time) are plotted as figs 1 and 2.

The results of standard tests (following the procedures given in the standards from the series PN-EN 196) relating to the fresh pastes and mortars with PbO are presented in table 2 (w/c , volume changes). In figure 3 the setting results are illustrated. It should be mentioned that apart from the initial setting time, as it is required by new standard procedures, the final setting time determination was also carried out, because of retarded setting, expected in the presence of PbO. Final setting was tested and evaluated according to the former PN-B-19701 standard. Therefore in fig. 3 the time range between the initial and final setting, being longer and longer with PbO additive, was visualized. In tables 3 – 6 the results of strength tests are given. Because the mortars with 5% PbO sho-



Rys. 1. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu - hydratacja cementu 1 z PbO

Fig. 1. Rate of heat evolution vs. time for hydration of Cement 1 doped with PbO



Rys. 2. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu - hydratacja cementu 2 z PbO

Fig. 2. Rate of heat evolution vs. time for hydration of Cement 2 doped with PbO

na standardowe właściwości zaczynów (czas wiązania) i zapraw (wytrzymałość) sporządzonych z cementów portlandzkich, zgodnie z metodami zawartymi w normach. Podczas przygotowywania próbek standardowych dokonano też oceny świeżych zaczynów i zapraw cementowych w celu określenia płynności, wydzielania wody, segregacji składników.

2.2. Wyniki badań

Wyniki badań kalorymetrycznych wykreślone w postaci krzywych szybkości wydzielania ciepła („mocy cieplnej”) w funkcji czasu przedstawiono na rysunkach 1, 2.

Wyniki oznaczeń standardowych (według norm z serii PN-EN 196) odnoszące się do świeżych zaczynów i zapraw cementowych z PbO przedstawiono w tabelicy 2 (w/c, zmiany objętości, rozplyw zapraw). Na rysunku 3 zobrazowano zmiany czasu wiązania. Należy zaznaczyć, że z uwagi na spodziewane opóźnienie procesu wiązania pod wpływem PbO, oprócz wymaganego obecnie postanowieniami normowymi oznaczenia jedynie „początku czasu wiązania” określono również koniec wiązania w oparciu o zasady podane w normie do niedawna obowiązującej (PN-B-

wed so low strength after 48h curing that it was not possible to de-cast the moulds, the strength tests covered the mortars with PbO content up to 2%.

3. Discussion

The sets of calorimetric curves (fig 1, 2) for cements hydrating with 0,1 to 2 and 5% PbO respectively exhibit the retardation of heat evolution with PbO additive. After the initial very high heat peak the so-called induction (dormant) period occurs which is typical for hydrating cement; it means that the hydration slows down. After this the heat evolution starts again – the acceleration of the process takes place. At low PbO content, even within the range 0,1% ÷ 0,5%, this dormant period becomes longer and the shift of the second peak is observed. When PbO is higher than 1% the induction period extends for many hours, however the further hydration is bound with significant heat peak; its surface, equivalent to the total heat evolved is approximately the same as for the sample without or with small amount of additive. Therefore the calorimetric studies indicate that in cement hydrating with PbO the formation of a physical “barrier” retarding the reaction with water appears and becomes withdrawn after a shorter or longer time.

As it results from the data shown in table 2 PbO does not affect the water demand of cements. These data are compatible with those relating to the plasticity of mortars. At constant standard water content in the mortars (w/c=0,5) the diameters of mortar cakes are very similar. Taking into account these data one can presume that even significant amount of PbO (> 1%) does not affect substantially the rheological properties of cement mortar. It is also possible that the rheology of concrete mixture would not be modified after implementation of PbO (e.g. with fly ash from municipal wastes incineration) for immobilization. The pastes with PbO show good stability of volume.

Standard cement pastes with PbO were subjected to the setting time determination. For both cements the initial setting retardation, growing with PbO content, was observed, irrespectively of the composition of cement. Even at 0,1% PbO the initial setting time is shifted a little but the “gap” between the initial and final setting time remains the same as for the reference sample. At higher PbO content not only the initial setting time but also final setting show this retarding effect; the time between initial and final setting becomes longer. The differences between two cements with the same PbO content may be the consequence of different phase composition,

19701). W ten sposób na rysunku 3 zilustrowano, jak dodatek PbO wydłuża przedział czasowy od wystąpienia umownych symptomów wiązania do końca wiązania stwierdzanego za pomocą aparatu Vicata. W tablicach 3 - 6 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych. Z uwagi na fakt, że zaprawy zawierające 5% PbO wykazywały tak małą wytrzymałość po 48h twardnienia, że nie było możliwe wyjęcie standardowych beleczek z form, badania wytrzymałościowe próbek zapraw przeprowadzono do zawartości PbO wynoszącej 2% masy cementu włącznie.

3. Dyskusja wyników

Serie krzywych kalorymetrycznych (rys. 1, 2), stanowiących zapis pomiarów ciepła twardnienia cementu hydratyzującego z domieszką od 0,1 do 2 i 5% PbO wskazują na zahamowanie wydzielania ciepła ze wzrostem ilości PbO. Po początkowym, bardzo wysokim efekcie cieplnym zaznacza się na krzywych szybkości wydzielania ciepła tak zwany okres indukcji (uśpienia), typowy w przypadku cementów – oznaczający spowolnienie hydratacji, po którym następuje wznowienie wydzielania ciepła – przyspieszenie hydratacji. Już niewielka ilość PbO, w granicach 0,1% ÷ 0,5%, powoduje wydłużenie okresu uśpienia i przesunięcie maksimum drugiego pik. Ze wzrostem zawartości PbO ponad 1% zahamowanie hydratacji w okresie indukcji sięga kilkudziesięciu godzin, a jednocześnie wznowieniu hydratacji odpowiada spory efekt cieplny, którego powierzchnia, równoważna całkowitej ilości ciepła wydzielonego w hydratyzującej mieszaninie, jest mniej więcej taka sama jak dla próbek bez dodatku i z niewielką ilością dodatku. Badania kalorymetryczne wskazują więc, że w obecności PbO pojawia się w hydratyzującej mieszaninie „bariera” uniemożliwiająca uwadnianie spoiwa z identyczną szybkością, jak w cemencie bez dodatku, lecz po pewnym czasie bariera ta zanika.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicy 2 tlenek ołowiu nie wywiera wpływu na wodozgodność badanych cementów. Wyniki oznaczeń wodozgodności dla zaczynów cementowych są spójne z wynikami oceny plastyczności zapraw cementowych. Przy zachowaniu standardowej ilości wody zarobowej (współczynnik wodno-cementowy w/c=0,5) otrzymano bardzo podobne wyniki rozptyłu zapraw na stoliku potrząsalnym. Biorąc pod uwagę te dane można przypuszczać, że wprowadzenie nawet znacznych ilości PbO (> 1%) nie zmienia w znaczący sposób właściwości reologicznych zaprawy cementowej. Jest również bardzo prawdopodobne, że reologia betonów nie zostanie w istotny sposób zaburzona w momencie wprowadzenia do nich PbO (na przykład z popiołem po spalaniu odpadów komunalnych) celem immobilizacji. Podczas badań właściwości użytkowych zaczynu cementowego z PbO nie stwierdzono też nieprawidłowych zmian objętości.

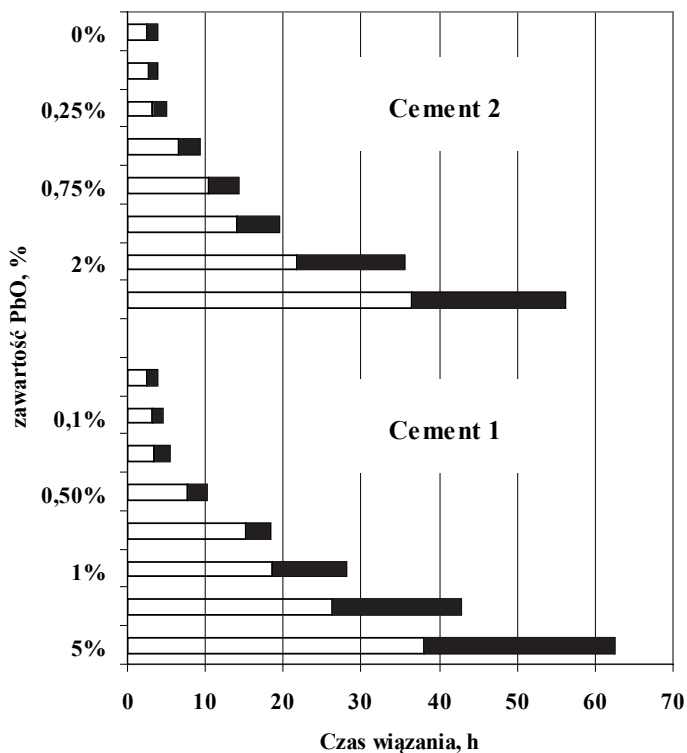
Dla standardowych zaczynów cementowych przeprowadzono

Tablica 2 / Table 2

WYNIKI OZNACZEŃ WŁAŚCIWOŚCI STANDARDOWYCH ZACZYNÓW I ZAPRAW SPO-RZĄDZONYCH Z CEMENTÓW Z DODATKIEM PBO (WŁAŚCIWA ILOŚĆ WODY – ZMIANY OBJĘTOŚCI – ROZPŁYW ZAPRAWY)

RESULTS OF TESTS FOR FRESH PASTES AND MORTARS WITH PBO (STANDARD W/C – VOLUME CHANGES, DIAMETER OF MORTAR CAKE)

Zawartość PbO w % masy cementu PbO content, % by mass	W/C		Zmiana objętości (test Le Chatelier'a) w mm Volume change (Le Chatelier test), mm		Średnica placka zaprawy, mm Diameter of mortar cake, mm	
	Cem. 1	Cem. 2	Cement 1	Cement 2	Cement 1	Cement 2
0	0,28	0,28	0,0	0,0	170	170
0,1	0,28	0,28	0,5	0,0	170	170
0,25	0,28	0,28	0,0	0,0	170	170
0,5	0,27	0,28	0,0	0,5	170	175
0,75	0,27	0,29	0,0	0,0	165	175
1,0	0,28	0,28	0,5	0,5	165	170
2,0	0,28	0,29	0,0	0,0	175	180
5,0	0,27	0,29	0,5	0,5	185	175



Rys. 3. Czas wiązania w funkcji zawartości PbO w zaczynach cementowych. (pole jasne – czas od zarobienia cementu wodą do początku wiązania; pole ciemne – przedział czasowy pomiędzy początkiem i końcem wiązania)

Fig. 3. Setting time as a function of PbO content in cement pastes. (dotted field – time from the processing with water to initial setting; grated field – time range between initial and final setting)

particularly as C_3S , C_3A and sulfate content is concerned.

The setting time data were analyzed in the light of conformity criteria given in the former standard PN-EN 197-1:2002, according to the requirements for CEM I 32,5R cements. For this type of cement the initial setting time should be no longer than 1 hour at

oznaczenie czasu początku i końca wiązania. W przypadku obu badanych cementów zanotowano wydłużenie i to nawet znaczne czasów wiązania ze wzrostem zawartości PbO, niezależnie od składu cementu. Już niewielki dodatek 0,1% PbO przesunęła nieco w czasie początek wiązania, bez zmiany dystansu czasowego pomiędzy początkiem i końcem wiązania. Wraz ze wzrostem ilości PbO obserwuje się nie tylko coraz większe opóźnienie początku wiązania, ale również wydłużenie okresu pomiędzy początkiem i końcem wiązania cementu. Różnice w długości czasów wiązania w przypadku różnych cementów z identyczną ilością dodatku mogą wynikać z różnic w składzie fazowym obu cementów, a szczególnie z różnej zawartości C₃S, C₃A oraz siarczanów.

Analizując wyniki oznaczeń czasu wiązania dokonano ich oceny pod względem zgodności z normą PN-EN 197-1:2002 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”. Według wymagań dla cementów CEM I 32,5R podanych w normie proces wiązania cementu nie powinien się zaczynać się wcześniej niż po 60 minutach od zarobienia cementu wodą. W normach wcześniejszych istniały również ograniczenia co do czasu, w jakim powinien nastąpić koniec wiązania. Według normy PN-B-19701, która poprzedzała aktualną normą PN-EN 197-1, koniec wiązania dla cementu portlandzkiego CEM I 32,5R nie powinien nastąpić później niż po 12 godzinach. Biorąc pod uwagę obydwie w/w kryteria można w przypadku badanych cementów stwierdzić, iż tylko niewielkie ilości dodanego PbO (do ok. 0,5% w stosunku do masy cementu) nie powodują przekroczenia wymagań normy.

PbO nie jest domieszką neutralną z punktu widzenia zachowania jednorodności zaprawy świeżej i w początkowym okresie twardnienia, co jest pochodną opóźnienia hydratacji/wiązania. Przy wprowadzeniu dodatku PbO powyżej 1% zaobserwowano niekorzystne zjawisko segregacji i sedymentacji materiału, nasilające się ze wzrostem zawartości PbO do tego stopnia, że nie było możliwe przeprowadzenie testów wytrzymałościowych na próbkach zapraw zawierających 5 i więcej % PbO. W plastycznej zaprawie przy zawartości PbO ≥ 5%, w której wiązanie nie zachodziło przez wiele godzin po ułożeniu w formie, piasek ulegał sedymentacji, a woda powolnemu wyciekaniu, w następstwie czego standardowe belki były niejednorodne i rozpadały się przy rozformowaniu nawet po dłuższym okresie przetrzymywania w formach.

Z oznaczeniami czasu wiązania dobrze korespondują dane dotyczące wytrzymałości badanych cementów. Przy dodatku

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU 1 Z DODATKIEM PBO

CEMENT 1 – COMPRESSIVE STRENGTH OF PBO DOPED MORTARS

Zawartość PbO, % PbO content, % by mass	Wytrzymałość na ściskanie w MPa, po czasie Compressive strength, MPa, at age						
	1 dzień 1 day	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days	360 dni 380 days
0%	15,3	22,4	32,4	36,6	40,3	44,1	47,0
0,25%	15,0	24,7	33,5	40,2	42,1	46,5	48,0
0,5%	12,9	25,1	37,0	40,8	41,0	46,0	48,0
0,75%	8,25	22,3	35,4	40,2	38,3	44,2	46,4
1,0%	0,0	21,3	35,5	38,0	41,3	46,6	49,2
2,0%	0,0	10,4	29,9	36,8	40,0	42,9	45,1

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZAPRAW SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU 1 Z DODATKIEM PBO

CEMENT 1 – FLEXURAL STRENGTH OF PBO DOPED MORTARS

Zawartość PbO, % PbO content, % by mass	Wytrzymałość na zginanie w MPa, po czasie Flexural strength, MPa, at age						
	1 dzień 1 day	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days	360 dni 380 days
0%	4,47	6,43	8,89	9,84	10,00	10,70	11,20
0,25%	4,46	7,04	8,54	9,95	10,16	10,90	11,35
0,5%	4,53	7,27	8,45	10,48	10,25	11,05	11,48
0,75%	2,93	6,42	8,56	10,11	10,17	10,92	11,25
1,0%	0,0	6,08	7,89	10,08	10,51	11,25	11,55
2,0%	0,0	3,13	8,05	9,49	9,53	10,28	10,63

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU 2 Z DODATKIEM PBO

CEMENT 2 – COMPRESSIVE STRENGTH OF PBO DOPED MORTARS

Zawartość PbO, % PbO content, % by mass	Wytrzymałość na ściskanie w MPa, po czasie Compressive strength, MPa, at age						
	1 dzień 1 day	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days	360 dni 380 days
0%	6,8	18,0	39,2	48,4	52,9	52,9	54,0
0,25%	6,8	18,2	38,7	48,6	50,0	54,0	55,2
0,5%	6,0	19,0	40,0	50,0	51,2	55,0	56,3
0,75%	4,5	17,9	38,9	48,8	49,9	53,6	54,5
1,0%	0,0	17,4	39,0	48,6	50,5	52,9	55,0
2,0%	0,0	9,2	36,2	44,1	47,2	49,5	49,9

final setting time no longer than 12 hours. Taking to account these criteria one can find that only at low PbO content, up to 0,5% by mass of cement, the mixture meets the standard requirements.

PbO is not neutral for fresh paste and mortar because of another phenomenon which should be derived from retarded hydration/set-

większym niż 0,25% obserwowano znaczne spadki wytrzymałości osiągananej przez zaprawę standardową po 24 godzinach. W przypadku zawartości PbO powyżej 1% nie było możliwe przeprowadzenie badań wytrzymałościowych po pierwszej dobie twardnienia – standardowe belki uformowane z zaprawy ulegały uszkodzeniu przy rozformowywaniu z uwagi na opóźnienie wiązania. Natomiast po dłuższych czasach dojrzewania zaprawy z dodatkiem tlenku ołowiu ($\leq 2\%$) osiągały wytrzymałość materiału kontrolnego lub nawet ją przewyższały. Uwaga ta odnosi się do wytrzymałości zarówno na ściskanie jak i na zginanie. Można więc twierdzić, że niewielki, nie przekraczający 2% masy cementu dodatek PbO wywiera działanie modyfikujące w korzystny sposób proces narastania wytrzymałości w dłuższym okresie twardnienia.

4. Wnioski

1. Wprowadzenie PbO do zaczynu cementowego opóźnia proces hydratacji. Następstwem tego jest spowolnienie wydzielania ciepła i wydłużenie czasu wiązania.
2. Wprowadzenie PbO do zaprawy cementowej zmienia przebieg narastania wytrzymałości. Następuje zmniejszenie wytrzymałości wczesnej, natomiast po dłuższym okresie dojrzewania można zaobserwować wzrost wytrzymałości, gdy zawartość PbO nie przekracza 2% masy cementu.
3. Wyższa niż około 2% masy cementu zawartość PbO w zaprawie powoduje utratę stabilności – wyciekanie wody i sedymentację kruszywa; jest to efekt opóźnienia wiązania.

Literatura / References

1. F.P. Glasser, Immobilisation potential of cementitious materials, Environmental aspects of construction with waste material. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1994, s.77-86.
2. W. Nocuń-Wczelik, Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H, Cement-Wapno-Beton, II/LXIV, s. 188-191, (1997).
3. W. Lieber, The influence of lead and zinc compounds on the hydration of Portland cement, 5th international symposium on the chemistry of cement, Tokyo 1968, vol. 2, s. 444-454.

Tablica 6 / Table 6

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZAPRAW SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU 2 Z DODATKIEM PBO

CEMENT 2 – FLEXURAL STRENGTH OF PBO DOPED MORTARS

Zawartość PbO, % PbO content, % by mass	Wytrzymałość na zginanie w MPa, po czasie Flexural strength, MPa, at age						
	1 dzień 1 day	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days	180 dni 180 days	360 dni 380 days
0%	2,1	4,2	6,7	7,7	8,0	9,9	10,3
0,25%	2,0	4,5	6,5	7,5	8,4	10,2	10,3
0,5%	1,9	4,5	6,5	7,9	8,3	10,5	11,0
0,75%	1,0	4,5	6,8	8,0	8,5	10,2	10,4
1,0%	0,0	4,0	6,8	7,7	8,0	10,1	10,3
2,0%	0,0	2,1	5,7	6,9	7,2	7,8	8,0

ting. At PbO higher than 1% the segregation and sedimentation of components in the mortar occurs and becomes stronger with PbO content and with time, so that it is not possible to produce the bars for strength tests with 5 and more % PbO. In plastic mortar at $PbO \geq 5\%$, where setting does not occur in the mould within many hours, water bleeds and sand sediments, so the bars are not homogenous and collapse even after longer time on de-casting.

The data relating to strength of cement mortars with PbO are well consistent with setting time results. At PbO content higher than 0,25% the early strength (24h) drop is observed. At $PbO > 1\%$ it is not possible to produce the bars within 24h (see above). On the other side the mortars with higher PbO content ($\leq 2\%$), kept in the moulds until 48h, show the strength of reference mortar or higher. This relates both to the compressive and flexural strength. One can find that the strength development at longer age is well improved by some amount of PbO, not exceeding 2% by mass of cement.

4. Conclusions

1. The hydration of cement is retarded by PbO. As a consequence, the heat evolution on hydration is slower and setting is prolonged.
2. The strength development is altered at PbO additive in the mortar. Early strength is reduced, at later age and at low PbO ($\leq 2\%$) content the strength increase is observed.
3. Higher than approximately 2% PbO content in the mortar brings about bleeding and segregation because of retarded setting.