# Właściwości mieszanek cement portlandzki-żużel-popiół lotny krzemionkowy w zależności od ich składu

# Development of properties of Portland cement-slag-siliceous fly ash mixtures in relation to their composition

# Ewelina Tkaczewska<sup>1,\*</sup>, Grzegorz Malata<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Building Materials Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Krakow, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

\*Corresponding author: E. Tkaczewska, e-mail: tkaczews@agh.edu.pl

#### Streszczenie

Mieszanki cementowe do badań przygotowano poprzez częściowe zastąpienie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R mieszaniną żużla wielkopiecowego i popiołów lotnych krzemionkowych. Celem badań jest ocena właściwości cementów trójskładnikowych typu CEM II/C-M i CEM VI uwzględnionych w normie PN-EN 197-5:2021. Zbadano ich ciepło hydratacji, wytrzymałość na ściskanie, skład fazowy i mikrostrukturę. Zwiększenie zawartości żużla wielkopiecowego skutkuje większym zmniejszeniem ilości wydzielonego ciepła i spowolnieniem kinetyki jego wydzielania oraz mniejszymi i opóźnionymi efektami związanymi z obecnością Ca-(OH)<sub>2</sub> i jonów alkalicznych. Więcej żużla to niższa klasa wytrzymałości mieszanki cementowej zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012. Przy dodatku 50% żużla wielkopiecowego nie osiąga ona żadnej z klas wytrzymałości. Zmniejszenie wytrzymałości może wynikać z nieciągłości mikrostruktury obserwowanej w badaniach SEM.

Słowa kluczowe: żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy, cementy mieszane, ciepło hydratacji, wytrzymałość na ściskanie

#### Summary

The cement mixtures used in the studies were prepared by partial replacing of Portland cement CEM I 42.5R with a mixture of blast furnace slag and siliceous fly ash. The purpose of the study is to verify the properties of the ternary cements included in the PN-EN 197-5:2021 standard as CEM II/C-M and CEM VI cements. Their hydration heat, compressive strength, phase composition and microstructure were studied. The higher blast furnace slag content results in a greater reduction in the rate of hydration heat evolution and cumulative hydration heat evolved and lower and delayed effects related to Ca(OH)<sub>2</sub> and alkalis presence. More blast furnace slag gives a cement mixture of the lower strength class according to the PN-EN 197-1:2012 standard. With the addition of 50 % blast furnace slag, none of the strength classes is achieved. Strength reduction may be due to the discontinuity in microstructure observed in SEM studies.

**Keywords:** blast furnace slag, siliceous fly ash, blended cement, hydration heat, compressive strength

# 1. Wprowadzenie

Około 60 % całkowitej emisji  $CO_2$  przez przemysł cementowy pochodzi z procesu kalcynacji węglanu wapnia zawartego w kamieniu wapiennym. Pozostałe około 40 % emisji  $CO_2$  jest wynikiem spalania paliw kopalnych. W 2021 roku przemysł cementowy był odpowiedzialny za 7% globalnej emisji gazów cieplarnianych, co stanowi 2,9 mld ton ekwiwalentu  $CO_2$  (1).

24 czerwca 2021 roku Parlament Europejski zatwierdził europejskie prawo klimatyczne, które uwzględnia potrzebę osiągnięcia zerowej emisji CO<sub>2</sub> netto do 2050 roku. Zaakceptowany przez UE cel ujemnej emisji po 2050 roku jest prawnie wiążący i potwierdza wiodącą rolę UE w globalnej walce ze zmianą klimatu.

#### 1. Introduction

About 60 % of the total  $CO_2$  emissions from the cement industry are released during calcium carbonate from limestone being calcined to lime. The remaining approximately 40 % of  $CO_2$ emissions are the result of fossil fuel combustion. In 2021, the cement industry was responsible for 7 % of global greenhouse gas emissions expressed in 2.9 billion tons of equivalent  $CO_2$ emissions (1).

On 24<sup>th</sup> June 2021, the European Parliament approved the European Climate Law that includes the need for net zero  $CO_2$  emissions by 2050. The post-2050 negative emission target accepted by the Norma PN-EN 197-5:2021 (2) wprowadza nową grupę cementów o większej zamianie klinkieru cementowego jako sposób ograniczenia znaczącej emisji CO<sub>2</sub> z kalcynacji kamienia wapiennego podczas produkcji klinkieru cementowego. Są to cementy CEM II/C-M i CEM VI o zawartości składników nieklinkierowych głównych odpowiednio 36-50 i 51-65%. Zgodnie z normą PN-EN 197-5:2021 (2), jako nieklinkierowe składniki główne tych cementów stosowane są: żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy i wapień w różnej kombinacji.

Dodatek granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego krzemionkowego do cementu powoduje zmniejszenie ciepła hydratacji, natomiast daje wyższą wytrzymałość na ściskanie, po dłuższym okresie utwardzania, oraz większą odporność na agresję chemiczną, co wykazano w (3–11). Właściwości cementu z dodatkiem mieszaniny granulowanego żużla wielkopiecowego z popiołem lotnym krzemionkowym były analizowane w pracach (11–14). Charakterystykę cementów CEM II/C-M i CEM VI ze zwiększonym udziałem granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego krzemionkowego przedstawiają, na przykład prace (12,13,15,16).

Głównym celem przedstawionych badań było zbadanie właściwości trójskładnikowej mieszanki cementowej składającej się z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, żużla wielkopiecowego [50, 40, 30, 20 lub 10 % masowych] oraz popiołu lotnego krzemionkowego [15 % masowych]. Ze względu na rozcieńczenie cementu portlandzkiego w badanych mieszankach cementowych, niedobór gipsu, który zawsze występuje w cemencie portlandzkim, został uzupełniony jego dodatkową ilością wynoszącą 5% masowych. Badania dotyczyły ciepła hydratacji, wytrzymałości na ściskanie, zmian liniowych, składu fazowego i mikrostruktury mieszanek cementowych.

# 2. Metody badań

# Skład chemiczny

Zawartość SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, LOI [straty prażenia] i jonów Cl<sup>-</sup> wyznaczono według normy PN-EN 196-2:2013 (17). Uzyskane wyniki zaokrąglono do 0,01%.

#### Skład fazowy

Skład fazowy oceniano metodą dyfrakcji rentgenowskiej [XRD] z wykorzystaniem dyfraktometru Philips PW1070 [promieniowanie Cu  $K_{\alpha 1}$ , filtr Ni]. Zastosowano standardową geometrię Bragga-Brentano z ustawieniem  $\theta$ -2 $\theta$  [wielkość kroku 0,05°, zakres 10-65°2 $\theta$ ].

#### Gęstość i powierzchnia właściwa według Blaine'a

Gęstość cementów wyznaczono według normy PN-EN 1097-7 (18). Powierzchnię właściwą wyznaczono metodą Blaine'a zgodnie z normą PN-EN 196-6:2011 (19). Wartości gęstości materiałów zaokrąglano do 0,01 g cm<sup>-3</sup>, natomiast wartości powierzchni właściwej Blaine'a do 10 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

UE by 2050 is legally binding, bringing the EU closer to its post-2050 negative emission target and reaffirming the leading role of the UE in the global fight against climate change.

The PN-EN 197-5:2021 standard (2) covers the group of new cements with a significant substitution of cement clinker, which is a way to reduce the large  $CO_2$  emissions from limestone calcination during the production of cement clinker. These are CEM II/C-M and CEM VI cements with a content of non-clinker main constituents of 36-50 and 51-65 %, respectively. The non-clinker components in these cements allowed by the PN-EN 197-5:2021 standard (2) are among other: granulated blast furnace slag, siliceous fly ash and limestone in different ternary combination.

The addition of granulated blast furnace slag or siliceous fly ash to cement causes a decrease in hydration heat, but gives the higher compressive strength, although after longer curing periods, and the greater resistance to chemical aggression, as shown in (3–11). The properties of cement with the addition of a mixture of blast furnace slag together with siliceous fly ash are analysed in (11–14). The characteristics of CEM II/C-M and CEM VI cement types with an increased proportion of granulated blast furnace slag and siliceous fly ash are presented in (12,13,15,16).

The main purpose of the research presented was to study the properties of the ternary cement mixture composed of Portland cement CEM I 42.5R, blast furnace slag [50, 40, 30, 20 or 10 % by mass] and siliceous fly ash [15 % by mass]. Due to the dilution of Portland cement in the cement mixtures studied, the deficiency of gypsum, which is always included in Portland cement, had to be corrected by addition to 5 % by mass. Hydration heat of cement pastes, compressive strength of the cement mortars, phase composition and microstructure of cement pastes were measured.

# 2. Research methods

#### Chemical composition

The content of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, LOI [loss on ignition] and Cl<sup>-</sup> ions was determined according to PN-EN 196-2:2013 standard (17). The results were rounded to 0.01 % by mass.

#### Phase composition

The phase composition was evaluated by X-ray powder diffraction [XRD] technique. A Philips PW1070 diffractometer [Cu K<sub>a1</sub> line monochromatized with a Ni filter] was used. The standard Bragg-Brentano geometry with a  $\theta$ -2 $\theta$  setup was applied [0.05 ° step size and 10-65 °2 $\theta$  range].

#### Density and Blaine surface area

Density of cements was determined according to PN-EN 1097-7 standard (18). Blaine surface area was determined according to PN-EN 196-6:2011 standard (19). The density results were rounded to 0.01 g cm<sup>-3</sup>, where those of the Blaine surface area to  $10 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ .

#### Rozklad wielkości ziaren

Rozkład wielkości ziaren określono za pomocą analizatora wielkości ziaren Malvern Mastersizer 3000 [technika dyfrakcji laserowej, dyspersja na sucho, zakres wielkości cząstek 0,01-10 000 µm]. Dla każdego z badanych materiałów wyznaczono średnice  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  i  $D_{90}$ , czyli średnice, przy których odpowiednio 10, 50 i 90 % masy próbki stanowią mniejsze ziarna. Wartości  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  i  $D_{90}$  zaokrąglono do 0,01%.

#### Reaktywność pucolanową popiołu lotnego krzemionkowego

Reaktywność pucolanową popiołu lotnego krzemionkowego określono metodą chemiczną według normy ASTM C379-65T (20). Norma ta została wycofana, ale pozwala ona wyznaczyć ilość reaktywnego SiO<sub>2</sub> i reaktywnego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które stanowią część z całkowitej ilości SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawartej we frakcji rozpuszczalnej popiołu lotnego. W tym celu 1 g popiołu lotnego mieszano ze 100 ml 1 M roztworu NaOH przez 1,5 godziny w temperaturze 80°C. Wyniki uzyskane dla reaktywnych SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zaokrąglono do 0,01%.

#### llość i szybkość wydzielania ciepła hydratacji

Ilość i szybkość wydzielania ciepła hydratacji badanych zaczynów cementowych określono za pomocą mikrokalorymetru różnicowego [własna konstrukcja]. Pomiary prowadzono w stałej temperaturze 20 °C przez 72 godziny na 10-gramowych próbkach zaczynu cementowego o stosunku wody do cementu wynoszącym 0,5. Pomiar szybkości wydzielania ciepła [w J g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] odbywał się w sposób ciągły od momentu dodania wody. Wartości ciepła hydratacji zaokrąglono do 0,01 J g<sup>-1</sup>.

# Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych

Pomiary wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-1:2016 (21). Wartości wytrzymałości na ściskanie określono w wieku 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dni, a wyniki zaokrąglono do 0,01 MPa.

# Phase composition of cement pastes

Identyfikację składu fazowego zaczynów cementowych o stosunku wody do substancji stałych wynoszącym 0,5 przeprowadzono wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej [XRD], różnicową analizę termiczną [DTA] w połączeniu z analizą termograwimetryczną [TGA] i analizę piecową [ubytek masy w wybranych temperaturach].

Pomiary XRD zaczynów cementowych przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Philips PW1070 po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach. Zakres pomiarowy wynosił od 5 do 40°20 z krokiem pomiarowym 0,02° i stałym czasem zliczania wynoszącym 6 s.

Analizę termiczną DTA/TGA zaczynów cementowych przeprowadzono po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach w termoanalizatorze OD 102 w atmosferze powietrza. W badaniu 1-gramowe próbki zaczynów cementowych ogrzewano do temperatury 1000°C z szybkością ogrzewania równą 5°C min<sup>-1</sup>. Krzywe DTA/TGA przedstawiono dla zakresu temperatur od 30 do 1000°C.

#### Particle size distribution

The particle size distribution was determined with a Malvern Mastersizer 3000 particle size analyser [laser diffraction technique, dry dispersion, particle size range of 0.01-10,000 µm]. For each of the materials studied, the diameters of D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, and D<sub>90</sub>, which are the diameters at which 10, 50 and 90 % respectively of their sample mass is comprised of smaller particles, were determined. The values of D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> and D<sub>90</sub> were rounded to 0.01 %.

#### Pozzolanic reactivity of siliceous fly ash

The pozzolanic reactivity of siliceous fly ash was determined using a chemical method according to the ASTM C379-65T standard (20). This standard has been withdrawn, but it alone allows one to determine the content of reactive  $SiO_2$  and reactive  $Al_2O_3$ , which is part of the total amount of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  respectively that is contained in soluble fraction of fly ash. For this purpose, 1 g of fly ash was mixed with 100 ml of 1 M NaOH solution for 1.5 hour at a temperature of 80 °C. Results obtained for reactive  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  were rounded to 0.01 %.

## Amount and rate of hydration heat evolution

The amount and rate of hydration heat evolution of the cement pastes studied were determined using a differential conducting isothermal calorimeter of our own construction. Measurements were carried out at a constant temperature of 20 °C on 10-gram samples of cement paste with a water to cement mixture ratio of 0.5 for 72 hours. The measurement of the heat generation rate in J g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, took place continuously from the moment of the addition of water. Hydration heat results were rounded to 0.1 J g<sup>-1</sup>.

#### Compressive strength of cement mortars

The compressive strength measurements were made according to the PN-EN 196-1:2016 standard (21). Compressive strength values were determined at the age of 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days, and the results were rounded to 0.01 MPa.

#### Phase composition of cement pastes

The identification of the phase composition of the cement pastes was carried out for pastes of a water to solid ratio of 0.5 using X-ray diffraction [XRD] technique, differential thermal method [DTA] and thermogravimetric method [TGA] and furnace analysis.

XRD measurements were performed using the Philips PW1070 diffractometer after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days for cement pastes. Data acquisition in the range of 5 to 40 °20 was carried out with a 0.02 ° step size and a constant counting time of 6 s.

The thermal analysis DTA/TGA of cement pastes was performed after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days in an OD 102 thermoanalyser in an air atmosphere. For this study, 1 g of cement paste samples were heated to 1,100 °C at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>. The DTA/TGA curves in the range of 30 to 1,000 °C were presented.

Based on the DTA/TGA curves of cement paste samples, characteristic temperatures of 300, 500 and 800°C were selected to measure the mass loss of cement paste samples heated up Na podstawie krzywych DTA/TGA wybrano charakterystyczne temperatury 300, 500 i 800°C do pomiaru ubytku masy próbek zaczynów cementowych nagrzewanych w piecu [1 g zaczynu cementowego, szybkość nagrzewania 15°C min<sup>-1</sup>, ubytki masy zaokrąglone do 0,01 %]. Analizowano następujące zakresy temperatur:

- 0-300 °C dehydratacja hydratów,
- 300-550 °C dehydroksylacja Ca(OH)<sub>2</sub>,
- 550-800 °C dekarbonatyzacja CaCO<sub>3</sub>.

#### Mikrostruktura zaczynów cementowych

Obserwacje SEM wykonano aparatem FEI Nova NanoSEM 200. Badania przeprowadzono po 2 i 90 dniach twardnienia. Za każdym razem pobrano fragmenty stwardniałych zaczynów cementowych o średnicy około 1 cm, które wysuszono w suszarce w temperaturze 40°C przez 24 godziny w celu zatrzymania procesu hydratacji. Obserwacje mikrostruktury były prowadzone na powierzchni polerowanej; próbki zaczynów cementowych były zaimpregnowane żywicą epoksydową. Po stwardnieniu żywicy próbki pocięto na kostki, które szlifowano z użyciem folii ściernych SiC w celu zapewnienia gładkiej powierzchni, a potem polerowano z użyciem pasty diamentowej. Do usunięcia resztek pasty polerskiej zastosowano izopropanol. Do czasu przeprowadzenia badań SEM próbki przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach, aby uniknąć ich zawilgocenia. Przed badaniem próbki napylono cienką warstwą węgla w celu zapewniania przewodnictwa elektrycznego.

# 3. Skład chemiczny i właściwości fizyczne materiałów stosowanych w badaniach

# 3.1. Materiały

W badaniach wykorzystano cement portlandzki typu CEM I 42,5R, żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy oraz gips.

# 3.2. Właściwości materiałów użytych w badaniach

Skład chemiczny i właściwości fizyczne materiałów użytych w badaniach przedstawiono w tablicy 1. Krzywe rozkładu wielkości ziaren pokazano na rys. 1a i 1b. Analizę XRD przeprowadzono dla cementu portlandzkiego, żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego krzemionkowego, a ich dyfraktogramy w zakresie 10-65°20, przedstawiono [wraz ze zidentyfikowanymi fazami] na rys. 2.

Zgodnie z danymi w Tablicy 1, moduły chemiczne zastosowanego żużla wielkopiecowego, wyrażone jako [(CaO+MgO+SiO<sub>2</sub>) i ((CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub>)], spełniają dopuszczalne wartości określone w normie PN-EN 197-1:2012 (22), odpowiednio minimum 67% i powyżej 1,0.

Zgodnie z danymi w Tablicy 1, udział reaktywnego SiO<sub>2</sub> w zastosowanym popiele lotnym krzemionkowym znacznie przekracza wymagane minimum 25% dla popiołu lotnego krzemionkowego zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 (22). Biorąc pod uwagę straty prażenia, popiół ten odpowiada wymaganiom normy PN-EN 450-1:2012 standard (23) dla popiołu kategorii A, dla using a furnace [1 g of cement paste, a heating rate of 15 °C min<sup>-1</sup>, mass losses rounded to 0.01 %]. The following temperature ranges were marked:

- 0-300  $^\circ\text{C}$  dehydration of hydrates,
- 300-550 °C dehydroxylation of Ca(OH)<sub>2</sub>,
- 550-800 °C decarbonization of CaCO<sub>3</sub>.

#### Microstructure of cement pastes

FEI Nova NanoSEM 200 was used to perform SEM observations. After 2 and 90 days of hardening, broken pieces of cement paste samples of approximately 1 cm in diameter were taken to prepare the SEM samples. The samples were dried in an oven at a temperature of 40 °C for 24 hours to stop the possibility of a further hydration process. For the observations carried out on the polished sections, the cement paste samples were impregnated with epoxy resin. When the resin was completely hardened, the samples were incised into cubes, and each of the incised samples was then polished using SiC sandpaper to ensure a smooth surface. In addition, a diamond paste polishing step was performed. Isopropanol was used as a lubricant during polishing. Until SEM analysis, the samples were placed in tightly closed containers to avoid rising damp. Before the examinations, the samples were covered with a thin layer of carbon to avoid charging.

# 3. Chemical composition and physical properties of materials used in the experiment

# 3.1. Materials

The materials used were the ordinary Portland cement type of CEM I 42.5R, granulated blast furnace slag, siliceous fly ash and gypsum.

# 3.2. Properties of materials used in the experiment

The chemical composition and physical characteristics of the materials used in the experiment are presented in Table 1. Their grain size distribution curves are shown in Figs. 1a and 1b. XRD analysis was performed for Portland cement, blast furnace slag and siliceous fly ash and their XRD patterns, in the 10-65 °20 range, are presented with the identified phases in Fig. 2. XRD analysis was performed for Portland cement, blast furnace slag and siliceous fly ash and their XRD patterns, in the 10-65°20 range, are presented for Portland cement, blast furnace slag and siliceous fly ash and their XRD patterns, in the 10-65°20 range, are presented [with the identified phases] in Fig. 2.

According to Table 1, the chemical modulus of the blast furnace slag used of  $[(CaO+MgO+SiO_2) \text{ and } (CaO+MgO)/SiO_2]$  meet the acceptable values specified in the PN-EN 197-1:2012 standard (22) of minimum 67 % and above 1.0, respectively.

Table 1 shows that reactive  $SiO_2$  in the siliceous fly ash used significantly exceeds the minimum required minimum of 25 % for silica fly ash in accordance with the PN-EN 197-1:2012 standard (22). Taking into account the loss on ignition, this fly ash meets the requirements of the PN-EN 450-1:2012 standard (23) as category A with the maximum loss on ignition at 5 %. The MgO, SO<sub>3</sub> and

#### Tablica 1 / Table 1

#### SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MATERIAŁÓW UŻYTYCH W BADANIACH.

CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE MATERIALS USED IN THE EXPERIMENT.

		Cement CEM I 42.5R	Żużel wielkopiecowy Blast furnace slag	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash	Gips / Gypsum			
		Skład chemiczny, % masowy / Chemical composition, % by mass						
SiO <sub>2</sub>		21.62	36.25	49.67	3.70			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.37	8.68 27.77		1.29			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.51	0.23 6.96		0.64			
CaO		62.12	42.70	2.78	35.61			
MgO		1.57	8.22 1.37		0.40			
SO <sup>3</sup>		2.03	1.51	0.93	39.20			
Na <sub>2</sub> O		0.42	0.57	1.48	0.12			
K <sub>2</sub> O		0.84	0.39	2.51	0.22			
TiO <sub>2</sub>		0.15	0.41	1.60	0.07			
Pozostałość / Residues		3.60	0.95	0.48	0.31			
Str. prażenia / Loss on ignition		3.77	0.10	3.66	18.45			
Cl-		0.097	0.014	0.013	0.036			
		Reaktywność pucolanowa, % masowy / Pozzolanic reactivity, % by mass						
Reaktywne SiO <sub>2</sub> / Reactiv	ve SiO <sub>2</sub>			7.46				
Reaktywne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Reactiv	ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3.31				
Suma / Sum				10.77				
Gęstość, g cm <sup>-3</sup> / Density, g cm <sup>-3</sup>		3.04	2.89	2.11	1.49			
Powierzchnia Blaine'a, cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0040	4120	2740	5250			
Blaine surface area, cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		3010	4120	2740	5250			
Rozkład ziarnowy, %	D <sub>10</sub> (µm)	5.03	0.80	6.71	1.11			
objętościowy / Particle size	D <sub>50</sub> (μm)	20.82	14.71	59.50	6.46			
distribution, % by volume **	D <sub>90</sub> (µm)	55.05	41.31	193.51	54.03			

\*) nie określono / not determined

<sup>\*\*)</sup>  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  – udział cząstek o średnicy mniejszej od tej wartości wynosi odpowiednio 10, 50 i 90%; D50 to średnica środkowa **średnice ziaren** /  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  – the portion of particles with diameters smaller than this value is 10, 50, and 90%, respectively;  $D_{50}$  is a median diameter

którego maksymalna zawartość strat prażenia wynosi 5%. Udział MgO, SO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub> (Na<sub>2</sub>O<sub>e</sub>=Na<sub>2</sub>O+0.658K<sub>2</sub>O) nie przekracza dopuszczalnego maksimum odpowiednio 4, 3 i 5%. Zawartość jonów chlorkowych w tym popiele jest mniejsza niż dopuszczalna wartość 0,1 %.

Jak pokazano na Rys. 2, na dyfraktogramie XRD próbki cementu portlandzkiego CEM I 42,5R widoczne są refleksy od alitu, belitu, glinianu trójwapniowego, brownmillerytu, kalcytu i odwodnionego gipsu. Na dyfraktogramie XRD żużla wielkopiecowego widoczny jest sygnał tła przy 24-38 °20 wskazujący na obecność fazy szklistej. Zidentyfikowano również refleksy of faz krystalicznych takich jak akermanit i merwinit. Dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego wskazuje na obecność w jego składzie fazy szklistej [szeroki sygnał tła przy 16-38 °20] oraz faz krystalicznych jak mullit, kwarc i hematyt.

#### 3.3. Skład mieszanek cementowych i ich przygotowanie

Mieszanki cementowe przygotowano przez zmieszanie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, żużla wielkopiecowego, popiołu lotnego krzemionkowego i gipsu. Przygotowując mieszanki cementowe przyjęto następujące założenia:  $Na_2O_e$  [ $Na_2O_e$ = $Na_2O+0.658K_2O$ ] are below an acceptable maximum of 4, 3 and 5 % respectively. The fly ash shows chloride ions with a content below the allowed value of 0.1 %.

As shown in Fig. 2 the XRD peaks of alite, belite, tricalcium aluminate, brownmillerite, calcite and dehydrated gypsum were considered in the Portland cement CEM I 42.5R sample. On the XRD pattern of blast furnace slag, a background hump at 24-38 °20 is visible indicating the presence of a glassy phase. The XRD peaks of crystalline phases such as akermanite and merwinite are also identified. The XRD pattern of siliceous fly ash shows background hump at 16-38 °20 that it is composed of a glassy phase, and crystalline phases of mullite, quartz and hematite.

#### 3.3. Cement mixture design and sample preparation

The cement mixtures were prepared by mixing Portland cement CEM I 42.5R, blast furnace slag, siliceous fly ash and gypsum. The following basic assumptions were made in the design of cement mixtures:

 Portland cement CEM I 42.5R was replaced with blast furnace slag in the amount of 50, 40, 30, 20 or 10 % by mass,

- cement portlandzki CEM I 42,5R zastąpiono żużlem wielkopiecowym w ilości 50, 40, 30, 20 lub 10 % masowych,
- zawartość popiołu lotnego krzemionkowego we wszystkich mieszankach cementowych była stała i wynosiła 15 % masowych,
- w związku z rozcieńczeniem cementu portlandzkiego w mieszankach cementowych, niedobór gipsu, który zawsze występuje w cemencie portlandzkim, uzupełniono jego dodatkową ilością do 5 % masowych mieszanki cementowej.

Skład badanych mieszanin cement portlandzki-żużel-popiół lotny [taka terminologia będzie stosowana w artykule] przedstawiono na rys. 3

Pod względem składu mieszanka o symbolu S6 odpowiada cementowi CEM II/A-V zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 (22), natomiast mieszanka S5 - to cement CEM II/B-M (S-V). Mieszanki oznaczone S3 i S4 są ujęte w normie PN-EN 197-5:2021 (2) jako cement typu CEM II/C-M (S-V), natomiast mieszanina oznaczona - jako S2 jako cement typu CEM VI (S-V). Mieszanka S1 nie odpowiada żadnemu z rodzajów cementów objętych normą PN-EN 197-1:2012 (22) lub the PN-EN 197-5:2021 standard (2). Oba składy przyjęto świadomie w celu oceny, jak liniowa zmienność proporcji cementu portlandzkiego do żużla wielkopiecowego wpływa na właściwości badanych mieszanin cement portlandzki-żużel-popiół lotny.

# 4. Wyniki i dyskusja

# 4.1. Ciepło hydratacji zaczynów cementowych

Pomiary mikrokalorymetryczne przeprowadzo-

no dla wszystkich zaczynów cementowych. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji oraz skumulowane ciepło hydratacji [do 72 godzin] przedstawiono odpowiednio na rys. 4a i 4b. Wartości ciepła po 1, 6, 12, 24, 41 i 72 godzinach podano w tablicy 2.

Dodatek żużla wielkopiecowego w sposób znaczący wpływa na szybkość i ilość wydzielania ciepła hydratacji przez zaczyn cementowy [rys. 4a i 4b], co jest zgodne z danymi literaturowymi przedstawionymi w (11,14,24,25). Przy większej ilości żużla wielkopiecowego zaczyny cementowe wykazują mniejsze maksimum szybkości wydzielania ciepła [rys. 4a] i mniejszą ilość wydzielonego ciepła hydratacji [rys. 4b] niż zaczyn cementowego bez dodatku żużla wielkopiecowego.

Jak pokazano na Rys. 4a, do kilku minut po dodaniu wody do mieszanek cementowych na krzywej szybkości wydzielania ciepła



Rys. 1. Krzywe rozkładu wielkości ziaren cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, żużla wielkopiecowego, krzemionkowego popiołu lotnego i gipsu: a) rozkład objętościowy i b) procentowy udział ziaren o różnych rozmiarach.

Fig. 1. Grain size distribution curves of Portland cement CEM I 42.5R, blast furnace slag, siliceous fly ash and gypsum: a) volume distribution and b) percentage passing of grains in different sizes.

- content of siliceous fly ash in all cement mixtures was constant and is 15 % by mass,
- due to the dilution of Portland cement in cement mixtures, the gypsum deficiency, which is always included in Portland cement, was corrected by its additional amount up to 5 % by mass of cement mixture.

The composition of the Portland cement-slag-fly ash mixtures [this terminology will be used in the article] tested is presented in Fig. 3.

Taking into account the composition, the mixture of the symbol S6 corresponds to CEM II/A-V cement according to the PN-EN 197-1:2012 standard (22), whereas the mixture S5 – to cement CEM II/B-M (S-V). The mixtures designated S3 and S4 are included in the PN-EN 197-5:2021 standard (2) as cement type CEM II/C-M (S-V) and mixture S2 – as cement type CEM VI (S-V). The S1 mixture did not correspond to any type of cement specified in



Rys. 2. Dyfraktogramy cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, żużla wielkopiecowego, popiołu lotnego krzemionkowego. Fig. 2. XRD patterns of Portland cement CEM I 42.5R, blast furnace slag and siliceous fly ash.

hydratacji pojawia się bardzo intensywny efekt egzotermiczny. Efekt ten jest spowodowany adsorpcją wody i rozpuszczaniem powierzchni ziaren cementu, rozpuszczaniem wolnego CaO i reakcja hydratacji glinianu trójwapniowego z klinkieru cementowego, który rozpuszcza się i reaguje z gipsem, tworząc ettringit. Następnie ciepło nie jest wydzielane, a woda będąca w kontakcie z hydratyzującą mieszanką cementową staje się powoli roztworem nasyconym produktami hydratacji [powolne rozpuszczanie krzemianów wapnia - alitu, beliu]; tzw. okres indukcji [lub uśpienia], pod koniec którego można zanotować początek czasu wiązania zaczynu cementowego. Potem reakcje hydratacji przyspieszają, a szybkość wydzielania ciepła hydratacji wzrasta w wyniku szybkiej krystalizacji produktów hydratacji. Gdy szybkość wydzielania ciepła osiąga maksimum następuje koniec czasu wiązania zaczynu cementowego. Reakcje hydratacji są kon-



Rys. 3. Składy badanych mieszanek cementowych; litera S to skrót od słowa "próbka"; cyfra 1, 2, ..., 6 – ilość żużla wielkopiecowego malejąca od 50, 40,... do 0 %.

Fig. 3. Compositions of the cement mixtures studied; the letter S is short of 'sample'; the number 1, 2, ..., 6 – the amount of blast furnace slag decreases from 50, 40,... to 0 % respectively.

trolowane przez szybkość transportu materiału przez warstwę produktów reakcji do wody.

Na Rys. 4a pominięto początkowy [pierwszy], bardzo intensywny, efekt na krzywych kalorymetrycznych badanych mieszanek cementowych, ponieważ trwa on tylko kilka minut, a wydzielanie ciepła stanowi kilka procent całkowitej ilości wydzielonego ciepła hydratacji. Kolejno następuje tzw. okres indukcji widoczny na krzywej mikrokalorymetrycznej pomiędzy pierwszym i drugim efektem cieplnym, w którym wydzielanie ciepła hydratacji jest wyraźnie ograniczone. Zaczyn cementowy z większym udziałem żużla wielkopiecowego charakteryzuje się dłuższym okresem indukcji, co jest the PN-EN 197-1:2012 standard (22) or the PN-EN 197-5:2021 standard (2). Both compositions were consciously assumed to assess how the linear variation of the proportion between Portland cement and blast furnace slag affects the properties of the Portland cement-slag-fly ash mixtures studied.

#### 4. Results and discussion

#### 4.1. Hydration heat of cement pastes

Isothermal calorimetry measurements were performed for all cement pastes. The rate of hydration heat and cumulative heat [up



Rys. 4. Krzywe mikrokalorymetryczne zaczynów cementowych: a) szybkość wydzielania ciepła hydratacji i b) skumulowane ciepło hydratacji.

Fig. 4. Microcalorimetric curves of cement pastes: a) rate of hydration heat and b) cumulative hydration heat.

efektem większego rozcieńczenia cementu portlandzkiego przez żużel wielkopiecowy w mieszance cementowej. Żużel wielkopiecowy, z powodu posiadania utajonych właściwości hydraulicznych, hydratyzuje dopiero po aktywacji produktami hydratacji klinkieru cementowego (6,14,26).

W zależności od rozdrobnienia żużla wielkopiecowego i poziomu zastąpienia cementu portlandzkiego żużlem wielkopiecowym w mieszance, aktywacja żużla wielkopiecowego może w mniejszym lub większym stopniu kompensować wpływ efektu rozcieńczenia na przebieg procesu hydratacji i w rezultacie na szybkość wydzielanie ciepła hydratacji (27–29). Ponieważ żużel wielkopiecowy użyty w badaniach wykazuje drobniejszy rozkład wielkości ziaren w porównaniu z cementem portlandzkim [Tablica 1], można założyć, że w niewielkim stopniu kompensuje on hydratację cementu portlandzkiego w badanych mieszankach cementowych. Drobne to 72 hours] are shown in Figs. 4a and 4b, respectively. The heat values after 1, 6, 12, 24, 41 and 72 hours are given in Table 2.

The addition of blast furnace slag to the cement paste has a significant effect on the rate and amount of hydration heat released curves of the cement pastes [Figs. 4a and 4b], which is consistent with the literature data presented in (11,14,24,25). Cement pastes with more blast furnace slag produce a reduction in the maximum heat evolution rate [Fig. 4a] and release less hydration heat [Fig. 4b] relative to cement paste without blast furnace slag.

As shown in Fig. 4a, up to several minutes after adding water to cement, the very intense peak appears in the hydration heat release curve of cement pastes studied. This effect is due to water adsorption and the surface dissolution of cement particles; the dissolution of free CaO and the hydration reaction of tricalcium aluminate from cement clinker, which dissolves and reacts with the gypsum to form ettringite. After that, the heat is not released and the water being in contact with the hydrating cement mixture becomes a solution saturated with hydration products [slow dissolution of calcium silicate phases - alite, belite], so-called the induction [or dormant] period, at the end of which the initial setting time of the cement paste can be observed. Then, the hydration reactions accelerate and the hydration heat evolution rate increases as a result of the rapid precipitation of the hydration products. When the heat release rate reaches its maximum, the end of the the setting time of cement pastes is indicated. Hydration reactions are

controlled by the rate of transport of material through the product layer to water.

# Tablica 2 / Table 2

WARTOŚCI CIEPŁA HYDRATACJI ZACZYNÓW CEMENTOWYCH
HYDRATION HEAT VALUES OF CEMENT PASTES.

Ciepło hydratacji, J g <sup>-1</sup>	Mieszanka cementowa / Cement mixture							
Hydration heat, J g <sup>-1</sup> Po, godziny / After, hours	S1	S2	S3	S4	S5	S6		
1	8.2	8.8	10.9	12.4	14.4	16.8		
6	15.1	16.1	20.7	25.3	29.5	34.9		
12	32.7	35.7	45.4	58.0	66.1	76.7		
24	68.2	78.5	97.5	118.2	134.1	154.3		
41	102.6	118.1	143.9	169.8	193.3	222.9		
72	146.5	166.1	202.5	233.5	260.1	296.9		

ziarna żużla wielkopiecowego umieszczone pomiędzy ziarnami cementu oddzielają i rozpraszają reaktywne ziarna cementu, jak podano w (26,30,31). Jak pokazano na rys. 4a, okres indukcji dla zaczynu S1 kończy się po około 4 godzinach, podczas gdy dla zaczynu S6 okres indukcji jest krótszy niż 1 godzina.

Drugi główny efekt na krzywej szybkości wydzielania ciepła, tzw. 'pik krzemianowy', jest związany z szybką hydratacją krzemianów wapnia i wytrącaniem się fazy C-S-H oraz Ca(OH)<sub>2</sub>. Obecność żużla wielkopiecowego w mieszankach cementowych ma istotny wpływ na szybkość wydzielania ciepła hydratacji związanego z tym procesem. Rys. 4a pokazuje, że maksimum drugiego efektu na krzywej szybkości wydzielania ciepła widoczne jest około 12 godziny procesu hydratacji dla wszystkich badanych zaczynów cementowych, ale wpływ dodatku żużla wielkopiecowego jest bardziej widoczny w przebiegu intensywności tego efektu. Można zauważyć spłaszczenie i wydłużenie drugiego efektu dla mieszanek cementowych ze wzrostem udziału żużla wielkopiecowego, czyli ze zmniejszeniem zawartości cementu portlandzkiego, co jest zgodne z wynikami (3,32,33).

Jak pokazano na rys. 4b, wprowadzenie żużla wielkopiecowego do mieszanki cementowej już zawierającej popiół lotny krzemionkowy powoduje spadek wartości ciepła hydratacji mieszanki cement portlandzki-żużel-popiół lotny w badanym okresie. Im wyższa zawartość żużla wielkopiecowego, tym niższa wartość wydzielonego ciepła hydratacji. Wyniki w tablicy 2 pokazują, że po 72 godzinach sumaryczne ciepło hydratacji zaczynu S5 jest niższe o 12% w porównaniu z zaczynem S6; ciepło hydratacji pozostałych mieszanek maleje o 21, 32, 44 i 51 % odpowiednio dla zaczynów S4, S3, S2 i S1, co tworzy ciąg liniowy [współczynnik korelacji liniowej R<sup>2</sup> = 0,995].

#### 4.2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych

W tablicy 4 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie wszystkich zapraw cementowych po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach hydratacji. Część wyników została zaprezentowana na X Konferencji Naukowo-Technicznej MATBUD'2023 (34).

Jak pokazano w tablicy 4, po 2 dniach zaprawy S5 i S4 mają wytrzymałość niższą odpowiednio o około 20 i 37 % w stosunku do zaprawy S6. Jednocześnie wytrzymałość 2-dniowa zaprawy S3 jest około dwa razy niższa niż zaprawy S6, podczas gdy spadek wytrzymałości zapraw S2 i S1 jest jeszcze większy, odpowiednio około trzy i pół oraz pięć razy. Oznacza to większy spadek wytrzymałości zapraw S1-S5 niż ten wynikający z efektu rozcieńczenia cementu portlandzkiego w tych zaprawach przez wprowadzenie do nich żużla wielkopiecowego. Hydratacja żużla wielkopiecowego, podobnie jak hydratacja cementu portlandzkiego, jest reakcją chemiczną zachodzącą pomiędzy ich składnikami fazowymi a wodą, ale reaktywność hydrauliczna żużla wielkopiecowego, wkrótce po zmieszaniu z woda, jest wolniejsza lub znacznie wolniejsza niż hydratacja cementu (35-38). Żużel wielkopiecowy musi być aktywowany, aby proces jego hydratacji uległ przyspieszaniu (39-42). Dlatego też żużel wielkopiecowy nie może kompensować spadku wytrzymałości mieszanek cementowych, gdy jego udział In Fig. 4a, the initial [first], very intense, peak in the microcalorimetric curves of the cement mixtures studied is omitted because it lasts only for several minutes and the heat evolution amounts to a few percent of the total amount of hydration heat released. The induction period in which the rate of hydration heat slows down is the time between the first and second peak. The cement paste with more blast furnace slag represents a longer induction period as an effect of more dissolution of Portland cement by blast furnace slag in the cement mixture. The blast furnace slag exhibits latent hydraulic properties and hydrates when activated by products of cement clinker hydration (6,14,26). Depending on the fineness of the blast furnace slag and the level of replacement Portland cement by the blast furnace slag, the stimulation effect [that is, the activation of the blast furnace slag] may, to a greater or lesser extent, compensate for the impact of the dilution effect on the hydration process and, as a result, on the rate of release of hydration heat (27–29). Because the blast furnace slag used in the experiment represents the finer grain size distribution compared to Portland cement [Table 1], it can be assumed that it marginally compensates for the hydration of Portland cement in the cement mixtures studied. Fine blast furnace slag grains interposed between cement grains separate and disperse reactive grains as reported in publications (26,30,31). According to Fig. 4a, for paste S1, the induction period ends after about 4 hours, while for paste S6 the induction period is less than 1 hour.

The main second peak of the *heat release rate curve*, the so-called 'silicate peak', is related to the rapid hydration of calcium silicates associated with the precipitation of C-S-H phase and Ca(OH)<sub>2</sub>. The rate of hydration heat flow due to this process is significantly influenced by the presence of blast furnace slag in cement mixtures. Fig. 4a shows that the maximum of the second peak is visible about 12 hours of hydration time for all cement pastes studied, but the effect of blast furnace slag addition is more evident in the intensity of this peak. It is possible to observe the flattening and elongation of the second peak for cement mixtures with an increase in the share of blast furnace slag in them as a result of decrease in content of Portland cement, which is consistent with the results (3,32,33).

As shown in Fig. 4b, the introduction of blast furnace slag to the cement mixture already containing siliceous fly ash causes a decrease in hydration heat values of Portland cement-slag-siliceous fly ash mixture during the studied period. The higher content of the blast furnace slag, the lower hydration heat is emitted. The results in Table 2 show that after 72 hours the cumulative hydration heat of paste S5 is lower by 12 % compared to paste S6; for the next pastes the decrease is 21, 32, 44 and 51 % respectively for pastes S4, S3, S2 I S1, which creates a linear sequence [linear correlation coefficient  $R^2 = 0.995$ ].

# 4.2. Compressive strength of cement mortars

Table 3 shows the compressive strength values of all cement mortars after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days of hydration. Part of the results was presented at the 10th MATBUD'2023 Scientific-Technical Conference (34).

#### Tablica 3 / Table 3

# WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH. COMPRESSIVE STRENGTH OF CEMENT MORTARS.

Wytrzymałość na	Mieszanka cementowa / Cement mixture							
ściskanie, MPa	<u>S1</u>		S3	S4	S5	S6		
Compressive		S2						
strength, MPa								
Po, dni / After, days								
2	4.04	6.34	9.85	13.73	17.47	21.80		
7	15.04	17.69	19.75	23.49	27.26	32.43		
14	23.67	27.08	29.62	32.19	33.60	36.66		
28	31.18	35.68	38.13	40.73	42.31	45.47		
90	43.17	45.53	49.22	51.26	52.97	53.10		
180	44.10	46.97	52.37	55.18	57.04	57.94		

w mieszance jest bardzo duży, tak jak w przypadku zapraw S2 i S6.

Wytrzymałość 7-dniowa zapraw S1-S5 jest nadal niższa niż wytrzymałość zaprawy S6 [tablica 4], a spadek wytrzymałości odpowiada prawie dokładnie efektowi rozcieńczenia cementu portlandzkiego w mieszankach S1-S5 spowodowanemu wprowadzeniem żużla wielkopiecowego [zgodnie z rys.1], z niewielkim odchyleniem dla zapraw o większej zawartości żużla wielkopiecowego. Oznacza to, że żużel wielkopiecowy zaczyna wykazywać swoją aktywność hydrauliczną pomiędzy 2 i 7 dniem. Hydratacja cementu portlandzkiego dostarcza Ca(OH)<sub>2</sub>, który aktywuje hydratację żużla wielkopiecowego; produkty hydratacji żużla wielkopiecowego uszczelniają mikrostrukturę zapraw, co w konsekwencji powoduje znaczny wzrost wytrzymałości mieszanek cementu portlandzkiego z żużlem i popiołem lotnym (43,44).

Po 28 dniach, zaprawy S1-S5 nadal osiągają niższe wytrzymałości w porównaniu z zaprawą S6 [tablica 4], jednak spadek ich wytrzymałości jest znacznie mniejszy niż ten wynikający z efektu rozcieńczenia cementu portlandzkiego w mieszankach S1-S5; przyrost wytrzymałości spowodowany hydratacją żużla wielkopiecowego jest bardzo znaczący.

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 (22), mieszanka S6 pozwala otrzymać cement portlandzki popiołowy CEM II/A-V 42,5R. Mieszanki S2-S5 można zakwalifikować do grupy cementów specjalnych: a) CEM II/C-M (S-V) 32,5R – mieszanki S4 i S5 i b) CEM VI (S-V) 32,5N – mieszanki S2 i S3. Mieszanka S1 nie spełnia wymagań żadnej z klas wytrzymałości wskazanych w normie PN-EN 197-1:2012 (21).

Jak pokazano w tablicy 4, wytrzymałości 90-dniowe zapraw S3, S4 i S5 są porównywalne z wytrzymałością zaprawy S6. W przypadku zapraw S1 i S2 spadek wytrzymałości 90-dniowej wynosi odpowiednio 19 i 14%. Większy wzrost wytrzymałości badanych mieszanek cement portlandzki-żużel-popiół lotny pomiędzy 28 a 90 dniem wynika z efektu pucolanowego pochodzącego od popiołu lotnego krzemionkowego, jak również z obecności hydratów z reakcji pucolanowej (46–49). Ponadto zużycie Ca(OH)<sub>2</sub> w reakcji z popiołem lotnym krzemionkowym powoduje wzrost procentowej zawartości uwodnionego cementu portlandzkiego w badanych As shown in Table 4, after 2 days, the mortars S5 and S4 have strengths, which are lower, respectively, by about 20 and 37 % in relation to that of the mortar S6. At the same time, the 2-day strength of mortar S3 is about two times lower than that of S6, while the decrease in the strength of the mortars S2 and S1 is even higher, about three and a half and five times respectively. It means the greater decrease in the strength of the mortars S1-S5 than the one resulting from the dissolution effect of the Portland cement in these mortars by blast furnace slag introduced to them. Hydration of blast furnace slag, as cement hydration, is a chemical reaction between the mineral phases, mainly glassy phase, and water, but the hydraulic reactivity of blast furnace slag, soon after mixed with water is much weaker than cement hydration (35-38). The blast furnace slag needs to be activated to accelerate its hydration over time (39-42). Therefore, blast furnace slag cannot compensate cement mixtures for the decrease in their strengths when its dosage is very high, such as for the S2 and S6 mortars.

The 7-day strength of mortars S1-S5 is still lower than that of the mortar S6 [Table 4] and the decrease in their strengths corresponds almost exactly to the dilution effect of Portland cement in mixtures S1-S5 due to the introduction of blast furnace slag [according to Fig. 1], with a slight deviation for mortars with a higher blast furnace slag content. This means that the blast furnace slag used begins to demonstrate its hydraulic reactivity over a period of 2 and 7 days. Hydration of Portland cement provides the Ca(OH)<sub>2</sub> that activated the blast furnace slag reaction; the hydration products of the slag reaction give a significant increase in the tightness of the mortars, which, as a consequence, gives a significant increase in the strength of Portland cement-slag-fly ash blends (43–45).

After 28 days, the mortars S1-S5 still achieve lower strengths compared to mortar S6 [Table 4], however the decrease in their strengths is significantly lower than that resulting from the dilution effect of Portland cement in mortars S1-S5; the increase in strength due to blast furnace slag hydration is very significant.

According to the requirements of the PN-EN 197-1:2012 standard (22), the mixture S6 fulfils the requirements for fly ash Portland cement CEM II/A-V 42.5R. Mixtures S2-S5 can be classified as composite cements of the strength class: a) CEM II/C-M (S-V) 32.5R – mixtures S4 and S5 and b) CEM VI (S-V) 32.5N – mixtures S2 and S3. The S1 mixture does not meet the requirements of any strength class indicated in the standard PN-EN 197-1:2012 (22).

As shown in Table 4, the 90-day strengths of the mortars S3, S4 and S5 are comparable to that of the mortar S6. For samples S1 and S2, the decrease in 90-day strengths is, respectively, 19 and 14 %. A higher increase on the strength of Portland cement-slag--fly ash mortars studied between 28 and 90 days is due to the pozzolanic effect of the siliceous fly ashes and the presence of hydrates from the pozzolanic reaction (46–49). Furthermore, the consumption of Ca(OH)<sub>2</sub> by siliceous fly ash causes an increase in the percentage of hydrated Portland cement with the formation of more hydrates. In most samples with blast furnace slag, the additional increase in strength is distributed similarly over a period



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych w zależności od: a) czasu [model regresji logarytmicznej] i b) zawartości cementu portlandzkiego CEM I 42,5R [model regresji liniowej]; R<sup>2</sup> – współczynnik determinacji.

Fig. 5. Compressive strength of cement mortars in relation to: a) time [logarithmic regression model] and b) content of Portland cement CEM I 42.5R [linear regression model]; R<sup>2</sup> – coefficient of determination.

mieszankach wraz z tworzeniem się większej ilości hydratów. W większości mieszanek z dodatkiem żużla wielkopiecowego, dodatkowy wzrost wytrzymałości rozkłada się podobnie w okresie od 28 do 90 dnia. Na uwagę zasługuje mieszanka S1, dla której trend ten pojawia się później ze względu zarówno na większą ilość CaO związanego w fazie C-S-H, jak i zwiększenie szczelności mikrostruktury przez produkty hydratacji żużla wielkopiecowego. Wytrzymałość 180-dniowa wszystkich badanych mieszanek cementowych [tablica 4] jest niewiele wyższa niż ich wytrzymałość 90-dniowa, szczególnie w przypadku mieszanek o największej of 28 to 90 days. The mixture S1 is notable due to the appearance of this trend later due to both the higher amount of CaO bound in the C-S-H phase and the packing of the microstructure by the hydration products of the blast furnace slag.

The 180-day strength of all cement mixtures studied [Table 4] is not much higher than their 90-day strength, particularly for mixtures with the highest blast furnace slag. This results, for example, from the former improvement of the compactness of the microstructure of cement mortar by the hydration products of blast furnace slag. The pozzolanic effect externalises at lower blast furnace content.

Regression analysis was performed to quantify the strength of the relationship between the compressive strength of the cement mixtures studied and: a) the time after which the strength was measured and b) the content of blast furnace slag in these mixtures. The results are presented in Figs. 5a and 5b respectively.

According to Fig. 5a, the logarithmic regression model well represents the relationship between the compressive strength of the cement mortars studied and the time after which the strength measurements were made. However, this regression model, which is suitable for cement mixtures, shows some deviations due to the multicomponent nature of the cement blends studied. In the early stages of hydration, the increase in compressive strength of cement mortars is more intense, and about 90 days it becomes inhibited, especially in the case of mortars S1 and S2 with the high content of blast furnace slag. This may be due to the sealing of the cement mortar microstructure by the hydration products of the blast furnace slag.

Fig. 5b illustrates the linear regression

model between the compressive strength of the cement mixtures studied and the content of Portland cement in those mixtures after the studied periods of time, as mentioned above.

#### 4.3. Phase composition

#### 4.3.1. XRD measurements

XRD measurements have been made for cement pastes S6 and S2 after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days; XRD patterns of tham are presented only in Figs. 6 and 7 (respectively).

zawartości żużla wielkopiecowego. Wynika to na przykład z wcześniejszej poprawy szczelności mikrostruktury zaprawy cementowej przez produkty hydratacji żużla wielkopiecowego. Efekt pucolanowy ujawnia się przy mniejszej zawartości żużla wielkopiecowego.

Przeprowadzono analizę regresji w celu ilościowego określenia zależności pomiędzy wytrzymałością na ściskanie badanych mieszanek cementowych a: a) czasem, po którym zmierzono wytrzymałość oraz b) zawartością żużla wielkopiecowego w tych mieszankach. Wyniki przedstawiono odpowiednio na Rys. 5a i 5b.

Zgodnie z rys. 5a, logarytmiczny model regresji dobrze odzwierciedla zależność pomiędzy wytrzymałością na ściskanie badanych zapraw cementowych a czasem, po którym wy-



Rys. 6. Dyfraktogramy XRD zaczynu cementowego S6 po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach. Fig. 6. XRD patterns of cement paste S6 after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days.

konano pomiary wytrzymałości. Jednak ten model regresji, który jest odpowiedni dla mieszanek cementowych, wykazuje pewne odchylenia ze względu na wieloskładnikowy charakter badanych mieszanek cementowych. We wczesnych etapach hydratacji wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych jest bardziej intensywny wraz z upływem czasu, a po około 90 dniach zostaje zahamowany, szczególnie w przypadku zapraw S1 i S2 o dużej zawartości żużla wielkopiecowego. Może to być spowodowane uszczelnieniem mikrostruktury zaprawy cementowej przez produkty hydratacji żużla wielkopiecowego.



Rys. 7. Dyfraktogramy XRD zaczynu cementowego S2 po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach. Fig. 7. XRD patterns of cement paste S2 after 2, 7, 14, 28, 90 and 180 days.

For paste S6 with a higher proportion of Portland cement, more hydration products are formed [Fig. 6]. Ettringite dominates among the reaction products of the aluminate phase. At 7 and 14 days, the ettringite is accompanied by another AFt phase visible as a broadening of the ettringite peak at 8.5 °20 Cu<sub>Kα</sub>.

In the case of paste S2 [Fig. 7], the hydration products are the same, but after 14 days, the formation of hydrotalcite (hydrate magnesium carboaluminate) appears to be dominant on hydrate calcium carboaluminate. At the beginning, that is, after 2 and 7 days, the intensity of the portlandite peak in the XRD pattern of paste S2 is the same as for paste S6, but with the time of hydration

the intensity of the portlandite peak becomes lower for paste S2.

- 4.3.2. Thermal analysis
- 4.3.2.1. DTA/TGA studies

Figs. 8 and 9 show the DTA and TGA curves, respectively, for the selected cement pastes S6 and S2 after 7 and 28 days of hydration. The temperatures of 300, 550 and 800 °C, marked by line A, B and C respectively are characteristic of processes such as hydrate dehydration,  $Ca(OH)_2$  dehydroxylation and  $CaCO_3$  thermal decomposition respectively.

According to Stepkowska et al. (50), Cioffi et al. (51), Dweck et al. (52) and Ramachandran et al. (53,54) characteristic endothermic effects observed in the DTA curves of cement pastes S2 and S6 [Fig. 8] can be interpreted as follows: Rysunek 5b ilustruje model regresji liniowej pomiędzy wytrzymałością na ściskanie badanych mieszanek cementowych a zawartością cementu portlandzkiego w tych mieszankach po badanych czasach dojrzewania, jak wspomniano powyżej.

## 4.3. Skład fazowy

#### 4.3.1. Pomiary XRD

Pomiary XRD przeprowadzono dla zaczynów cementowych S6 i S2 po 2, 7, 14, 28, 90 i 180 dniach. Ich dyfraktogramy przedstawiono odpowiednio na rys. 6 i 7.

W przypadku zaczynu S6 z większym udziałem cementu portlandzkiego powstaje więcej produktów hydratacji [rys. 6]. Wśród produktów reakcji fazy glinianowej dominuje ettringit. Po 7 i 14 dniach ettringitowi towarzyszy inna faza AFt widoczna jako poszerzenie refleksu ettringitu przy 8.5 °20 Cu<sub>kα</sub>.

W przypadku zaczynu S2 [rys. 7] produkty hydratacji są takie same, ale po 14 dniach hydratacja karboglinianu wapnia jest zdominowana przez tworzenie się hydrotalcytu [uwodniony węglan glinowo-magnezowy]. Początkowo, to jest po 2 i 7 dniach, intensywność refleksu od portlandytu na dyfraktogramie XRD zaczynu S2 jest taka sama jak w przypadku zaczynu S6, ale wraz z upływem czasu hydratacji intensywność refleksu od portlandytu maleje dla zaczynu S2.

#### 4.3.2. Analiza termiczna

#### 4.3.2.1. Badania DTA/TGA

Rys. 8 i 9 przedstawiają krzywe DTA i TGA odpowiednio dla wybranych zaczynów cementowych S6 i S2 po 7 i 28 dniach hydratacji. Temperatury 300, 550 i 800°C, zaznaczone odpowiednio linią A, B i C, są charakterystyczne odpowiednio dla procesów takich jak dehydratacja hydratów, dehydroksylacja Ca(OH)<sub>2</sub> i dekarbonatyzacja CaCO<sub>3</sub>.

Według Stepkowskiej i in. (50), Cioffi'ego i in. (51), Dwecka i in. (52) i Ramachandrana i in. (53,54) charakterystyczne efekty endotermiczne na krzywych DTA zaczynów cementowych S2 i S6 [rys. 8] można interpretować następująco:

- efekt z maksimum w temperaturze 140°C spowodowany z dehydratacją hydratów,
- efekt z maksimum w temperaturze 480°C wynikający z dehydroksylacji Ca(OH)<sub>2</sub>,



Rys. 8. Krzywe DTA zaczynów cementowych S6 i S2 po 7 i 28 dniach. Fig. 8. DTA curves of cement pastes S6 and S2 after 7 and 28 days.



Rys. 9. Krzywe TGA zaczynów cementowych S6 i S2 po 7 i 28 dniach. Fig. 9. TGA curves of cement pastes S6 and S2 after 7 and 28 days.

- peak maximum at 140 °C due to the dehydration hydrates,
- peak maxiumu at 480 °C due to dehydroxylation of Ca(OH)<sub>2</sub>,
- doublet of peaks with maximum at 750 and 775 °C due to decarbonization of CaCO<sub>3</sub> present in the cement paste of two different genesis: the first is a product of cement setting and the second introduced into the sample with the gypsum raw material.

#### 4.3.2.2. Mass losses from the furnace analysis

Based on the furnace analysis, the mass losses of all Porland cement-slag-fly ash mixtures were calculated at the selected temperature ranges of:

dublet efektów z maksimum w temperaturze 750 and 775°C związany z dekarbonizacją CaCO<sub>3</sub> obecnego w zaczynie cementowym o dwóch różnych genezach: pierwszy jest produktem wiązania cementu, a drugi wprowadzony do próbki wraz z surowcem gipsowym.

#### 4.3.2.2. Straty masy metodą analizy piecowej

Na podstawie analizy piecowej obliczono ubytki masy mieszanek cement portlandzki-żużel-popiół lotny w wybranych zakresach temperatur:

- 0-300 °C dehydratacja hydratów,
- 300-550 °C dehydroksylacja Ca(OH)<sub>2</sub>,
- 550-800 °C dekarbonizacja CaCO<sub>3</sub>.

#### Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Jak pokazano w tablicy 5, ubytek masy po podgrzaniu próbki do temperatury 300°C, przypisywany usuwaniu wody z hydratów, zależy od zawartości cementu portlandzkiego w badanych mieszankach cementowych. Im większa zawartość cementu portlandzkiego, tym większy ubytek masy, co oznacza, że w hydratyzującej próbce powstaje więcej hydratów po każdym czasie hydratacji. Zwiększenie ilości wody związanej występuje również wraz z upływem czasu hydratacji dla próbki o tym samym składzie, tj. tej samej zawartości żużla wielkopiecowego. Przyrost masy hydratów przypadający na jeden dzień zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości cementu portlandzkiego w mieszance cementowej w każdym okresie czasu, z wyjątkiem okresu około 14 dni, gdy masa hydratów [większa utrata masy w wyniku ogrzewania do 300°C] wzrasta intensywniej w układzie o dużej zawartości żużla wielkopiecowego. - 0-300 °C - dehydration of hydrates,

- 300-550 °C dehydroxylation of Ca(OH)<sub>2</sub>,
- 550-800 °C decarbonization of CaCO<sub>3</sub>.

The results are shown in Table 4.

As shown in Table 5, the loss of mass when the sample is heated to temperature of 300 °C, attributed to the removal of water from the hydrates, depends on the content of Portland cement in the cement mixtures studied: the higher the content of Portland cement. the greater the loss of mass, which means that more hydrates are formed in the hydrating sample after each time of hydration. The increase in bound water also occurs with the progress of the hydration time for a sample with the same composition, i.e. the same blast furnace slag content. The increase in bound water also occurs with the progress of the hydration time for a sample with the same composition, i.e. the same blast furnace slag content. The increase in hydrate mass per day increases with the increase in the content of Portland cement in the cement mixture over every period of time, except for a period of approximately 14 days, when the mass of hydrates [greater mass loss due to heating to 300 °C] increases more intensively in the system with a high blast furnace slag content.

According to Table 4, the Ca(OH)<sub>2</sub> content in the cement mixtures studied results from the balance of its formation due to the hydration of calcium silicates [alite and belite] in cement clinker and its use in reaction with blast furnace slag and siliceous fly ash. As a consequence, only for extreme hydration times, that is, at 2 and 180 days, this dependence is roughly linear, while for other dates, the reactions involved can interfere with this dependence. For sample S6, only the pozzolanic reaction of fly ash causes the reduction of Ca(OH)<sub>2</sub>, which occurs between 28 and 90 days of hydration.

Zgodnie z tablicą 5, zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> w badanych mieszankach cementowych wynika z bilansu jego powstawania w wyniku hydratacji krzemianów wapnia [alitu i belitu] w klinkierze cementowym i jego zużycia w reakcji z żużlem wielkopiecowym i krzemionkowym popiołem lotnym. W konsekwencji tylko dla skrajnych czasów hydratacji, tj. po 2 i 180 dniach, zależność ta jest w przybliżeniu liniowa, podczas gdy dla pozostałych czasów hydratacji zachodzące reakcje mogą zakłócać tę zależność. W przypadku próbki S6, udział Ca(OH)<sub>2</sub> maleje wyłącznie na skutek reakcji pucolanowej popiołu lotnego, która zachodzi pomiędzy 28 a 90 dniem hydratacji. Wprowadzenie żużla wielkopiecowego powoduje wiązanie Ca(OH), we wspólnej fazie C-S-H, co oznacza

Tablica 4 / Table 4

STR/	ATY MASY W	WYBRANYC	H ZAKRES	SACH TEMP	PERATUR
MAS	S LOSSES IN	NTHE SELEC	TED TEMP	PERATURE	RANGES

Zakres temperatury °C	Strata masy % masowy	Mieszanka cementowa / Cement mixture					
Temperature range, °C	Mass loss, % by mass	S1	S2	S3	S4	S5	S6
	2	5.13	5.87	6.40	7.06	7.44	7.88
	7	7.19	7.43	8.51	9.06	9.42	9.84
Do 300 °C / Up to 300 °C	14	8.61	8.91	9.37	10.17	10.33	10.75
Dehydratacja / Dehydration	28	8.98	10.05	10.35	10.95	11.35	11.38
	90	10.70	11.08	12.48	12.73	13.27	13.37
	180	11.38	12.56	13.51	14.13	14.99	15.20
	2	1.67	1.72	1.80	1.94	2.03	2.17
200 550 %0	7	2.03	2.08	2.10	2.30	2.55	2.78
300-550 C	14	2.34	2.43	2.71	3.12	3.18	3.25
Dehydroxylacja $Ca(OH)_2$	28	2.15	2.29	2.64	3.13	3.37	3.83
	90	1.93	2.42	2.77	3.01	3.38	3.78
	180	2.04	2.63	3.05	3.61	3.89	4.22
	2	2.95	3.18	3.94	4.72	5.54	5.88
	7	3.16	3.22	4.16	4.97	5.56	6.00
Dekerbenetyzecie CoCO	14	3.34	3.79	4.51	5.02	5.71	6.16
Decarbonization of $CaCO_3$	28	3.33	3.85	4.56	5.10	5.72	6.16
Decarbonization of CaCO <sub>3</sub>	90	3.31	4.01	4.61	5.16	5.78	6.22
	180	3.33	4.14	4.64	5.39	6.09	6.69

zahamowanie przyrostu Ca(OH)<sub>2</sub> lub nawet zmniejszenie jego zawartości od 14 dnia hydratacji. Dla próbki S1 o największym udziale żużla wielkopiecowego zmniejszenie zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> podczas hydratacji jest wyraźnie mniej intensywne; mikrostruktura zaczynu cementowego jest bardziej szczelna i w efekcie hydratacja krzemianów wapnia jest utrudniona.

Jak pokazano w tablicy 5, Zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> w badanych zaczynach cementowych określona metodą analizy piecowej wykazuje pewną rozbieżność w porównaniu ze zmianą intensywności refleksów Ca(OH)<sub>2</sub> na dyfraktogramach [rys. 6 i 7]. Wynika to z faktu, że Ca(OH)<sub>2</sub> nie wykrystalizował w całości. Co więcej, stopień krystalizacji Ca(OH)<sub>2</sub> zmienia się wraz z czasem hydratacji, co jest obserwowane jako zmiana szerokości refleksów.

Wyniki przedstawione w tablicy 5 pokazują, że zawartość węglanów w badanych zaczynach maleje wraz z zawartością żużla wielkopiecowego w ich składzie. Ponieważ próbki zaczynów cementowych były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach, proces karbonatyzacji nie ma znaczenia. Wpływ węglanów wprowadzonych wraz z surowcami, które były wykorzystane do przygotowania badanych mieszanek cementowych, jest w badanych zaczynach cementowych dominujący. Dlatego efekt karbonatyzacji można pominąć przy analizie zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> w badanych mieszankach cementowych.

## 4.4. Mikrostruktura

W artykule przedstawiono wyniki obserwacji SEM zaczynu cementowego S2. Zdjęcia mikrostruktury po 2 i 90 dniach hydratacji przedstawiono odpowiednio na rys. 10 i 11.

Na rys. 10a [przełam próbki zaczynu] można zauważyć, że po 2 dniach w zaczynie cementowym S2 obserwuje się pojedyncze nieprzereagowane ziarna żużla wielkopiecowego o ostrych krawędziach oraz pojedyncze nieprzereagowane kuliste ziarna popiołu lotnego krzemionkowego; są one otoczone fazą C-S-H, bez rozróżnienia krystalicznych produktów hydratacji. Na rys. 10b [zgład próbki zaczynu] otoczka produktów hydratacji w postaci żelu oddziela się od ziaren żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego. Można przypuszczać, że efekt ten osłabia wczesną wytrzymałość na ściskanie próbki S2 z powodu nieciągłości matrycy zaczynu cementowego.

Rys. 11a przedstawia ziarna popiołów lotnych, które nie przereagowały w pełni w zaczynie cementowym S2 po 90 dniach. Są one zanurzone w matrycy cementowej zagęszczonej produktami hydratacji, fazą C-S-H z hydratacji klinkieru cementowego i hydratacji żużla wielkopiecowego. Po 90 dniach praktycznie nie stwierdza się obecności pojedynczych nieprzereagowanych ziaren żużla wielkopiecowego, zidentyfikowanych we wcześniejszym okresie twardnienia. Ziarna nieprzereagowanego żużla wielkopiecowego są widoczne tylko na zdjęciu SEM zgładu próbki zaczynu cementowego S2 [rys. 11b]. Ziarna cementu łączą się ze sobą poprzez fazę C-S-H. Faza C-S-H ściśle przylega do ziaren cementu. The introduction of blast furnace slag gives the effect of  $Ca(OH)_2$  bonding in a common C-S-H phase, which means the stop of the increment of  $Ca(OH)_2$  or even the drop in its content from the 14<sup>th</sup> day of hydration. For sample S1 with the highest content of blast furnace slag, the decrease of  $Ca(OH)_2$  content during the hydration time is obviously more intense and long lasting. The microstructure of the cement paste is more filled and, as a result, the hydration of calcium silicates is more restricted.

From Table 4 the Ca(OH)<sub>2</sub> content in the cement pastes studied determined by furnace analysis shows some discrepancy compared to the change in the intensity of the Ca(OH)<sub>2</sub> peak in their XRD patterns [Figs. 6 and 7]. This is due to the fact that Ca(OH)<sub>2</sub> is that not all calcium hydroxide is crystalline. Furthermore, the degree of crystallisation of Ca(OH)<sub>2</sub> changes with the time of hydration, which is observed as the change in the width of its peak in the XRD patterns.

Results in Table 5 show that the carbonate content in the cement pastes studied decreases with the content of slag from the blast furnace slag in them. Due to the storage of cement paste samples in tightly closed containers, the carbonatization process can be omitted. The effect of carbonates introduced with raw materials used to prepare the cement mixtures tested is dominatinged for the cement pastes studied. Therefore, the effect of carbonatization could be omitted in considering the Ca(OH)<sub>2</sub> content in the cement mixtures studied.

## 4.4. Microstructure

The results of the SEM observations of cement paste S2 are presented. SEM images of microstructure after 2 and 90 days of hydration are presented in Figs. 10 and 11, respectively.

In Fig. 10a [fracture] it can be observed that after 2 days in cement paste S2 there are unreacted single sharp-edge grains of blast furnace slag and unreacted single spherical grains of siliceous fly ash; they are surrounded by the C-S-H phase, without distinguishing the crystalline hydration products. In Fig. 10b [paste sample after mechanical polishing], the ring of hydration products in the form of a gel separates from the grains of blast furnace slag and siliceous fly ash. It can be assumed that this effect weakens the early compressive strength of sample S2 due to the discontinuity of the cement paste matrix; the separation of the mineral additive grains from the cement matrix visible in Fig. 10a.

Fig. 11a shows the fly ash grains, which are not fully reacted in the cement paste S2 after 90 days. They are immersed in the densified cement matrix with the hydration product such as the C-S-H phase from the hydration of the cement clinker and the hydration of blast furnace slag. After 90 days, there are almost no individual unreacted single blast furnace slag grains, identified during the earlier hardening period; unreacted blast furnace slag grains are visible only on the SEM image of the sample S2 after mechanical polishing [Fig. 11b]. The binder grains bond with the C-S-H phase. C-S-H phase adheres closely to the cement grains. a)

b)



Rys. 10. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaczynu cementowego S2 po 2 dniach: a) przełam próbki, b) zgład. Fig. 10. SEM micrographs of the microstructure of cement paste S2 after 2 days: a) fracture of the sample, b) sample after mechanical polishing



Rys. 10. Zdjęcia SEM mikrostruktury zaczynu cementowego S2 po 90 dniach: a) przełam próbki, b) zgład. Fig. 10. SEM micrographs of the microstructure of cement paste S2 after 90 days: a) fracture of the sample, b) sample after mechanical polishing

# 5. Podsumowanie

Badane mieszanki cement portlandzki – żużel - popiół lotny krzemionkowy zawierające żużel wielkopiecowy w ilości większej niż 20% wykazują obniżenie klasy wytrzymałości z 32,5R do 32,5N. Mieszanka cementowa z dodatkiem 50% żużla wielkopiecowego, która nie jest ujęta w normie PN-EN 197-5:2021 (2) pod względem składu, nie spełnia wymagań żadnej z klas wytrzymałości.

Wpływ żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego na wytrzymałość na ściskanie badanych mieszanek cement portlandzki – żużel - popiół lotny krzemionkowy widoczny jest w różnych okresach hydrata-

# 5. Summary

The Portland cement-slag-fly ash mixtures studied with blast furnace slag content above 20 % shows a decrease in the strength class from 32.5R to 32.5N. The cement with 50 % of blast furnace slag, which is not considered in the PN-EN 197-5:2021 standard (2) with respect to composition, does not meet the requirements for any of the compressive strength classes.

The effect of blast furnace slag and fly ash on the compressive strength of the Portland cement-slag-fly ash mixtures studied is visible in the different hydration periods. The short-term strength cji. Wytrzymałość wczesna [po 2 i 7 dniach] maleje liniowo w funkcji zawartości cementu portlandzkiego. Reaktywność hydrauliczna żużla wielkopiecowego ujawnia się po 7 dniach, chociaż zależność pomiędzy wytrzymałościami badanych zapraw cementowych jest w dalszym ciągu bliska liniowej. Po 28 dniach dodatek żużla wielkopiecowego powoduje mniejszy spadek wytrzymałości niż ten wynikający z efektu rozcieńczenia [mniejszej zawartości] cementu portlandzkiego w mieszance. Końcowa wytrzymałość długoterminowa [po 90 i 180 dniach] uwzględnia także wpływ reaktywności pucolanowej popiołu lotnego krzemionkowego.

Wyniki oznaczenia wytrzymałości na ściskanie badanych mieszanek cement portlandzki-żużel-popiół lotny krzemionkowy obrazują mniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach niż ten wynikający z efektu rozcieńczenia cementu portlandzkiego w tych mieszankach.

Badania składu fazowego metodami XRD i DTA/TGA pokazują, że zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> w badanych mieszankach cementowych wzrasta wraz z czasem hydratacji, aż do momentu, gdy jest on wiązany najpierw przez żużel wielkopiecowy, a następnie przez popiół lotny krzemionkowy. Maksymalną zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> stwierdza się po 14 dniach dla mieszanek cementowych z większą zawartością żużla wielkopiecowego [S1-S3], natomiast około 28 dnia dla mieszanek cementowych zawierających mniej żużla [S4 i S5]. W konsekwencji zawartość produktów hydratacji w zaczynie cementowym [wyrażona ilością wody związanej] wzrasta po aktywacji żużla wielkopiecowego.

Analogicznie do powyższego, skumulowane ciepło hydratacji badanych mieszanek cementowych jest intensywne i wzrasta równomiernie w początkowym okresie hydratacji [do 12 godzin]; później mieszanki o większym udziale żużla wielkopiecowego wykazują spowolniony przyrost ciepła hydratacji.

Obserwacje mikrostruktury metodą SEM pozwalają wyjaśnić, dlaczego po 2 dniach wytrzymałość na ściskanie badanych mieszanek cementowych ulega większemu zmniejszeniu niż wynika to z efektu rozcieńczenia cementu portlandzkiego w tych mieszankach. Jak się okazuje, ziarna żużla wielkopiecowego nie wbudowują się w matrycę produktów hydratacji; na obrazach SEM widoczna jest wyraźna przestrzeń pomiędzy ziarnami popiołu lotnego i żużla wielkopiecowego oraz ciągłą fazą C-S-H. Dopiero po 90 dniach produkty hydratacji wykazują ciągłość i przyczepność do ziaren użytych dodatków; ziaren tych nie można wyodrębnić.

Opisane zaburzenia w początkowych etapach hydratacji i kształtowania mikrostruktury cementów wieloskładnikowych wskazują na konieczność zachowania ostrożności przy ich stosowaniu w produktach, w których mogą nie osiągnąć pełnej wytrzymałości, np. z powodu szybkiego wysychania.

# Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach subwencji Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 16.16.160.557.

[after 2 and 7 days] decreases linearly as a function of the content of Portland cement. The hydraulic reactivity of the blast furnace slag occurs after 7 days, although the relationship between the strengths of the cement mortars tested is still close to linear. After 28 days, the addition of blast furnace slag gives a smaller decrease in strength than the one resulting from the dilution effect [lower content] of Portland cement in the cement mixture. The final long--term strength [after 90 and 180 days] also includes the pozzolanic effect of siliceous fly ash.

The compressive strength distribution for the Portland cementslag-fly ash mixtures studied shows a greater decrease in the 2-day strength than that resulting from the dilution effect of Portland cement in these mixtures.

Examination of the phase composition using XRD and DTA/TGA methods shows that the content of  $Ca(OH)_2$  in the cement mixtures studied increases with the hydration time up to the moment when it is consumed first by blast furnace slag and second by siliceous fly ash. The maximum  $Ca(OH)_2$  content is indicated approximately after 14 days for cement mixtures with a higher blast furnace slag content [S1-S3], while for cement mixtures containing less slag [S4 and S5] at approximately 28 days. As a consequence, the content of hydration products in the cement paste [expressed as an amount of bound water] increases after activation of the blast furnace hydration.

In analogy to the above, the cumulative hydration heat of the cement mixtures studied is intense and increases evenly at the initial stage of hydration [up to 12 hours]. Later, the increase in the slag content slows the increase in hydration heat.

Microstructure observations using the SEM method allow us to explain why after 2 days the compressive strength of the cement mixtures studied is weakened more than that resulting from the dilution effect of Portland cement in these mixtures. As turns out, the blast furnace slag grains do not embed in the hydration products matrix. A clear space between the fly ash grains and blast furnace slag grains and a continuous C-S-H phase is visible in the SEM images. Only after 90 days, the hydration products show continuity and adhesion to the grains of addition used; these grains do not extract.

The described disturbances in the early stages of hydration and microstructure formation of multicomponent cements suggest caution when using them in products in which they may not reach full strength, for example, due to rapid drying.

# Acknowledgments

This work was supported by the subvention from the Ministry of Science and Higher Education No. 16.16.160.557.

## Literatura / References

1. Andrew, G. Peters, The Global Carbon Project's fossil CO<sub>2</sub> emissions dataset: 2021 release. figshare. Preprint, https://doi.org/10.6084/m9.figshare.16729084.v1.

2. PN-EN 197-5:2021, Cement – Part 5: Composition, specifications and conformity criteria for Portland composite-cement and composite cement. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2021.

 B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, L. Linger, Hydration of slag-blended cements. Cem. Concr. Compos. 34(9), 1009–1018 (2012). https://doi.org/10.1016/J.CEMCON-COMP.2012.05.007.

4. C.L. Hwang, C.Y. Lin, Strength development of blended blast-furnace slag-cement mortars. J. Chin. Inst. Eng. **9**(3), 233–239 (2011). https://doi. org/10.1080/02533839.1986.9676884.

5. Z. Giergiczny, Fly ash and slag. Cem. Concr. Res. **124**, 105826 (2019). https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.105826.

6. H.S. Pietersen, Reactivity of fly ash and slag in cement, Doctoral thesis, Technische Universiteit Delft, Delft, 1993.

7. S. Marinković, J. Dragaš, 11 - Fly ash. In: R. Siddique, P. Cachim (Eds.), Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete: Characterisation, Properties and Applications, Woodhead Publishing, 2018, 325–360, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00011-0.

8. E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.H. Lee, M. Daimon, Hydration of fly ash cement. Cem. Concr. Res. **35**(6), 1135–1140 (2005). https://doi. org/10.1016/j.cemconres.2004.09.00.

9. V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash. Cem. Concr. Res. **29**(11), 1727–1736 (1999). https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00153-2.

10] R. Elmrabet, A. El Harfi, M.S. El Youbi, Study of properties of fly ash cements. Mater. Today Procc. **13**(3), 850–856 (2019). https://doi.or-g/10.1016/j.matpr.2019.04.048.

11. O.J. Gutiérrez-Junco, C.G. Hernández Carrillo, J.A. Sarmiento Rojas, Effect on the heat of hydration, setting times and mechanical resistance adding fly ash and blast furnace slag in commercial cement mixtures. J. Phys. Conf. Ser. **1386.** 012004 (2019). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1386/1/012004.

12. J. Kuterasińska, A. Król, New types of low-carbon cements with reduced Portland clinker content as a result of ecological actions of cement industry towards sustainable development, Economic and Environmental Studies **16**(3), 403–419 (2016). https://czasopisma.uni.opole.pl/index. php/ees/article/view/3032.

13. A. Król, Z. Giergiczny, J. Kuterasińska-Warwas, Properties of concrete made with low-emission cements CEM II/C-M and CEM VI. Materials **13**, 2257 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13102257.

14. A. Machowska, Z. Kledyński, I. Wilińska, B. Pacewska, A study of the early hydration processes and properties of fly ash-slag binders. Bull. Mater. Sci. **42**, 1–10 (2019). https://doi.org/10.1007/S12034-019-1886-1/FIGURES/10.

15. J. Kuterasińska-Warwas, New composite cements CEM II/C-M and CEM VI and their applicability in construction industry, Doctoral thesis, Poznan University of Technology, Poznan, 2019 (in Polish). https://sin.put.poznan.pl/dissertations/details/d35

16. Low carbon multi-component cements for UK concrete applications, file:///C:/Users/User/Downloads/mpa-ieea-case-study.ec647164973e-5. pdf.

17. PN-EN 196-2, Methods for cement testing – Part 2: Chemical analysis of cement. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2013.

18. PN-EN 1097-7, Tests for mechanical and physical properties of aggregates – Part 7: Determination of the particle density of filler. Pyknometer method. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2008. 19. PN-EN 196-6:2011, Methods of testing cement – Part 6: Fineness determination. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2011.

20. ASTM C379-65T, Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime. American Society for Testing and Materials, Washington, 1965 (withdrawn).

21. PN-EN 196-1:2016, Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2016.

22. PN-EN 197-1:2012, Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2012.

23. PN-EN 450-1:2012, Fly ash for concrete – Part 1: Definition, specifications and conformity criteria. Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2012.

24. J. Wang, M. Pen, Measurement of blast furnace slag hydration heat with Portland cement, in: Q. Wang, F. Ahmad (Eds.), Advances in Civil Function Structure and Industrial Architecture: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Civil Function Structure and Industrial Architecture (CFSIA 2022), first edition, Harbin, China, 2022. https://doi. org/10.1201/9781003305019.

25. J. Zhou, Hydration of Portland cement blended with blast furnace slag at early stage, in: J. Marchand, B. Bissonnette, R. Gagné, M. Jolin, F. Paradis (Eds.), 2<sup>nd</sup> International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Quebec City, Canada, 11-13 November, 2006, RILEM publications, 2006. https://www.researchgate.net/publication/269152928.

26. B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cem. Concr. Res. **41**(12), 1244–1256 (2011). https://doi. org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.12.001.

27] P.Z. Wang, R. Trettin, V. Rudert, Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. Adv. Cem. Res.**17**(4), 161–166 (2005). https://doi. org/10.1680/adcr.2005.17.4.161.

28] G. Xu, Q. Tian, J. Miao, J. Liu, Early-age hydration and mechanical properties of high volume slag and fly ash concrete at different curing temperatures. Constr. Build. Mater. **149**, 367–377 (2017). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.080.

29. H. Beushausen, M. Alexander, Y. Ballim, Early-age properties, strength development and heat of hydration of concrete containing various South African slags at different replacement ratios. Constr. Build. Mater. **29**, 533–540 (2012). https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.018.

30. M. Cyr, P. Lawrence, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. Cem. Concr. Res. **35**(4), 719–730 (2005). https://doi.org/10.1016/J.CEM-CONRES.2004.05.030.

31. P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. Cem. Concr. Res. **33**(12), 1939–1947 (2003). https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-22.

32. G. De Schutter, L. Taerwe, General hydration model for portland cement and blast furnace slag cement. Cem Concr Res. **25**(3), 593–604 (1995). https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00048-H.

33. H. Moon, S. Ramanathan, P. Suraneni, C.-S. Shon, C.-J. Lee, C.-W. Chung, Revisiting the effect of slag in reducing heat of hydration in concrete in comparison to other supplementary cementitious materials. Materials **11**, 1847 (2018). https://doi.org/10.3390/ma11101847.

34. E. Tkaczewska, G. Malata, Properties of the Cement, Slag and Fly Ash Mixture Composition Corresponding to CEM II/C-M and CEM VI, in: 10<sup>th</sup> MATBUD'2023 Scientific-Technical Conference, MDPI, Basel Switzerland, 2023. https://doi.org/10.3390/materproc2023013011.

35. W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry. 1st ed., Springer Dordrecht, 2014. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7.

 S.N. Ghosh, S.L. Sarkar, S. Harsh, Hydration of slag cement. In: D.M. Roy, R.I.A. Malek (Eds.), Progress in Cement and Concrete: Mineral Admixtures in Cement and Concrete, ABI Books Pvt. Ltd., 1993, 84–117.

37. X. Wu, D.M. Roy, C.A. Langton, Early stage hydration of slag-cement. Cem. Concr. Res. **13**, 277–286 (1983). https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90111-4.

 Q. Wang, Z. Ding, N. Wang, W. Jiang, T. Wu, Research on hydration reaction of slag-cement material system. Key. Eng. Mater. 629–630, 376– 381 (2015). https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.629-630.376.

39. A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. Adv. Cem. Res. **15**(3), 129–136 (2003). http://dx.doi.org/10.1680/ adcr.2003.15.3.129.

40. C. Shi, R.L. Day, Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends. Adv. Cem. Res. **11**(4), 189–196 (1999). https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.4.189.

41. W. Chen, H.J.H. Brouwers, The hydration of slag, part 1: Reaction models for alkali-activated slag. J. Mater. Sci. **42**, 428–443 (2007). https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2.

42. A. Allahverdi, A. Maleki, M. Mahinroosta, Enhancement of hydraulic activity of slag-blended Portland cement. Asian J. Civ. Eng. **19**(8), 1009–1020 (2018). https://doi.org/10.1007/S42107-018-0080-X/FIGURES/12.

43. H.G. Smolczyk, The effect of chemistry of slag on the strength of blast furnace cements. Zement Kalk Gips **31**, 294–296 (1978). https://doi. org/10.1617/s11527-014-0461-x.

44. C. Shi, R.L. Day, A calorimetric study of early hydration of alkalislag cements. Cem. Concr. Res. **25**(6), 1333–1346 (1995). https://doi. org/10.1016/0008-8846(95)00126-W.

45. PN-EN 197-5:2021, Cement – Part 5: Composition, specifications and conformity criteria for Portland composite-cement and composite cement, Polish Committee for Standarization, Warsaw, 2021.

46] H. Jun-yuan, B.E. Scheetz, D.M. Roy, Hydration of fly ash-portland cements. Cem. Concr. Res. **14**(4), 505–512 (1984). https://doi. org/10.1016/0008-8846(84)90126-1.

47. Y. Zhu, Q. Ding, Determination of pozzolanic effect heat for fly-ash cement blended pastes. In: S. Caijun, Y. Yan (Eds.), Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement: Abstracts Book, Vol. 1, Beijing, China, 13-16 October, 2015, China Building Materials Academy and the Chinese Ceramic Society, 2015.

48. A. Jatale, K. Tiwari, S. Khandelwal, Effects on compressive strength when cement is partially replaced by fly-ash. IOSR J. Mech. Civ. Eng. **5**(4), 34–43 (2013). file:///C:/Users/User/Downloads/E0543443-1.pdf.

49. Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, P. Dangla, Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. Constr. Build. Mater. **27**(1), 560–569 (2012). https://doi.org/10.1016/J.CONBU-ILDMAT.2011.07.007.

50. E.T. Stepkowska, J.L. Perez-Rodriguez, M.C. Jimenez de Haro, M.J. Sayagues, Study of hydration of two cements of different strengths. J. Therm. Anal. Calorim. **69**, 187–204 (2002). https://doi.org/10.1023/A:1019902210255.

51. R. Cioffi, M. Marroccoli, L. Santoro, G.L. Valenti, DTA study of the hydration of systems of interest in the field of building materials manufacture. J. Therm. Anal. **38**, 761–770 (1992). https://doi.org/10.1007/BF01979406.

52. J. Dweck, P.M. Buchler, A.C.V. Coelho, F.K. Cartledge, Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. Thermochim. Acta **346**(1-2), 105–113 (2000). https://doi.org/10.1016/S0040--6031(99)00369-X. 53. V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, P.J. Sereda, Application of differential thermal analysis in cement research. Highway Res. Rec. **62**, 40-61 (1964).

54. V.S. Ramachandran, Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate. Thermochim Acta **127**, 385–394 (1988). https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87515-4.