

Wpływ intensywnej sonikacji na reaktywność żużla wielkopieczowego i mikrostrukturę kompozytów cementowych

Effect of high-intensity ultrasound on reactivity of blast furnace slag and the microstructure of cement-based composites

Paweł Lisowski^{1,*}

¹Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Science, Warszawa, Poland

*Corresponding author: P. Lisowski, e-mail: plisowsk@ippt.pan.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki kompleksowych badań aktywacji składowanego granulowanego żużla wielkopieczowego [ZW] metodą sonikacji wysokointensywnej [SWI, 20 kHz, 700 W] w zaczynach i zaprawach cementowych. Udział ZW wynosił 20% masy cementu, frakcja [125–250 µm]. Program badawczy obejmował: kalorymetrię izotermiczną, test reaktywności R^3 wg EN 196-12:2025, wskaźnik aktywności wytrzymałościowej [SAI] wg ASTM C618, analizę chemiczną ICP-OES filtratu oraz porozymetrię rtęciową [MIP]. Frakcja ZW poddana 10 min SWI osiąga w zaprawie wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach równą wytrzymałości zaprawy referencyjnej z 100% cementu portlandzkiego [SAI = 96–102%]. Skumulowane ciepło hydratacji, mierzone testem R^3 , wzrasta o 132% [z 189 do 439 J/g ZW]. Czterdziestokrotny wzrost stężenia Ca w filtracie [ICP-OES] potwierdza kawitacyjnie wspomagane wmywanie jonów jako główny mechanizm aktywacji. Porozymetria MIP wykazała zmniejszenie całkowitej porowatości zaprawy z 21,8% do 15,1% [–31%] oraz spadek udziału porów kapilarnych [>1000 nm] z 8,2% do 3,4% [–59%]. Zestawienie wyników badań z zaczynu i zaprawy pozwala po raz pierwszy ilościowo wyznaczyć współczynnik transferu efektu SWI: 44% po 2 dniach i 80% po 28 dniach.

Słowa kluczowe: sonikacja wysokointensywna, żużel wielkopieczowy składowany, wytrzymałość wczesna, zaprawa cementowa, superplastifikator PCE, reaktywność SCM, test R^3

Summary

The paper presents results from comprehensive experimental investigations into the activation of stockpiled granulated blast-furnace slag [GBFS] by high-intensity ultrasound [HIU, 20 kHz, 700 W] in cementitious systems. The study covered cement pastes and mortars with 20 wt.% intermediate GBFS fraction [125–250 µm] replacement. The analytical programme comprised: isothermal calorimetry, R^3 reactivity test [EN 196-12:2025], Strength Activity Index [SAI per ASTM C618], ICP-OES ion dissolution analysis, and mercury intrusion porosimetry [MIP]. The BFS fraction subjected to 10 min HIU achieves, in mortar, a 2-day compressive strength equivalent to 100 % Portland cement reference [SAI = 96–102 %]. Cumulative R^3 heat release increases by 132 % [189 → 439 J/g BFS]. A 40-fold increase in dissolved Ca [ICP-OES] establishes cavitation-enhanced ion leaching as the primary activation pathway. MIP reveals total mortar porosity reduction from 21.8 % to 15.1 % [–31 %], with capillary pore fraction [>1000 nm] dropping from 8.2 % to 3.4 % [–59%]. Cross-system analysis yields, for the first time, a quantitative activation transfer coefficient: 44 % at 2 days and 80 % at 28 days.

Keywords: high-intensity ultrasound, stockpiled blast furnace slag, early strength, cement mortar, PCE superplasticizer, SCM reactivity, R^3 test

1. Wprowadzenie

Globalny przemysł cementowy odpowiada za ok. 8% łącznych emisji CO_2 , co czyni go jednym z kluczowych sektorów wymagających dekarbonizacji (1–5). Produkcja klinkieru portlandzkiego, bazująca na wysokotemperaturowej kalcynacji wapienia i wy-

1. Introduction

The global cement industry is responsible for approximately 8 % of total CO_2 emissions, making it one of the key sectors requiring decarbonization (1–5). The production of Portland clinker, based on the high-temperature calcination of limestone and firing of the

palaniu mieszaniny surowcowej, jest z natury procesem silnie emisyjnym – każda tona klinkieru wiąże się z emisją ok. 0,8–0,9 t CO₂ (2). Powszechnie stosowaną strategią ograniczenia tych emisji jest obniżenie współczynnika klinkierowego przez częściowe zastąpienie klinkieru dodatkami mineralnymi [SCM, ang. Supplementary Cementitious Materials] (1–3). Wśród nich granulowany żużel wielkopiecowy [ZW] zajmuje czołowe miejsce ze względu na szeroką dostępność, ugruntowaną normalizację i sprawdzone właściwości fizykochemiczne.

Żużel wielkopiecowy jest nieorganicznym produktem ubocznym procesu wytopu surowki żelaza. Po oddzieleniu od stopionego żelaza ciekły żużel poddawany jest szybkiemu chłodzeniu wodą [granulacja], co powoduje witrifikację i nadaje materiałowi właściwości hydrauliczne (4). Światowa produkcja ZW wynosi ok. 150–200 kg na tonę stali surowej, a jej łączna skala sięga blisko 300 mln ton rocznie (6). Wymagania normowe [EN 15167-1] obejmują zawartość fazy szklistej $\geq 67\%$ masy oraz współczynnik zasadowości $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 \geq 1,0$. Zastosowanie ZW jako składnika cementu wieloskładnikowego lub mineralnego dodatku do betonu poprawia szczelność i zwiększa odporność na penetrację chlorków i siarczanów (3–4).

Reaktywność ZW w układach cementowych zależy od kilku wzajemnie powiązanych czynników. Zasadnicze znaczenie mają skład chemiczny i stopień zeszklenia fazy amorficznej (7). Hydratacja ZW inicjuje się w środowisku silnie alkalicznym [$\text{pH} > 12,6$] – dopiero wówczas następuje rozpuszczanie szkła i uwolnienie jonów krzemianowych, wapniowych i glinianowych, niezbędnych do tworzenia faz C-S-H i C-A-S-H (8). Pierwotnym aktywatorem jest wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wydzielany podczas hydratacji klinkieru portlandzkiego (9–10). Obecność siarczanów i węglanów w roztworze porowym moduluje szybkość rozpuszczania ZW i skład wytrączanych produktów hydratacji (11). Konsekwencją jest wolniejsze narastanie wytrzymałości wczesnej ZW w porównaniu z cementem portlandzkim – co stanowi główne ograniczenie technologiczne przy stosowaniu ZW w technologiach wymagających szybkiego rozformowania elementów, produkcji prefabrykatów czy szybkich napraw infrastruktury.

Odrębnym problemem jest ZW składowany [ang. stockpiled blast furnace slag], którego dostępność jest znaczna, lecz reaktywność bywa zmniejszona względem materiału świeżo granulowanego (12). Podczas długotrwałego magazynowania wilgoć atmosferyczna i CO₂ mogą inicjować powierzchniową prehydratację i karbonatyzację – procesy szczególnie intensywne we frakcjach drobnych ze względu na ich większą powierzchnię właściwą. Wynikiem jest częściowe dezaktywowanie reaktywnych powierzchni cząstek, co spowalnia kinetykę hydratacji w układzie cementowym. Znaczna część składowanego ZW nie trafia do przetwórstwa cementowego właśnie ze względu na gorsze właściwości (7).

Standardową metodą aktywacji ZW jest intensywne mielenie do wartości powierzchni właściwej $\geq 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ [metoda Blaine'a]. Badania wykazują, że reaktywność ZW wzrasta istotnie dla frakcji $< 20 \mu\text{m}$, a cząstki $> 45 \mu\text{m}$ wykazują ograniczony udział w proce-

raw meal, is inherently a highly emission-intensive process [each tonne of clinker is associated with approximately 0.8–0.9 t of CO₂ emissions] (2). A widely adopted strategy for reducing these emissions is to lower the clinker factor by partially replacing clinker with supplementary cementitious materials [SCMs] (1–3). Among these materials, granulated blast-furnace slag [GBFS] holds a prominent position due to its wide availability, well-established standardization, and proven physicochemical properties.

Blast-furnace slag is an inorganic by-product of the production of pig iron. After being separated from the molten iron, the molten slag is rapidly cooled with water [granulated], resulting in vitrification and imparting hydraulic properties to the material (4). Global GBFS production amounts to approximately 150–200 kg per tonne of crude steel, with the total production reaching nearly 300 million tonnes per year (6). The requirements specified in EN 15167-1 include a glass phase content of $\geq 67\%$ by mass and a basicity ratio $[(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]$ of ≥ 1.0 . The use of GBFS as a constituent of multi-component cement or as a supplementary cementitious material in concrete improves its impermeability and enhances resistance to chloride and sulfate penetration (3–4).

The reactivity of GBFS in cementitious systems depends on several interrelated factors. The chemical composition and degree of vitrification of the amorphous phase are of fundamental importance (7). Hydration of GBFS is initiated in a highly alkaline environment [$\text{pH} > 12.6$] – only under such conditions does dissolution of the glass phase occur, releasing silicate, calcium and aluminate ions required for the formation of C-S-H and C-A-S-H phases (8). The primary activator is calcium hydroxide $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ released during the hydration of Portland clinker (9–10). The presence of sulfates and carbonates in the pore solution modulates the rate of GBFS dissolution and the composition of the precipitated hydration products (11). Consequently, the early-age strength development of GBFS is slower than that of Portland cement, which represents the main technological limitation when GBFS is used in applications requiring rapid demoulding of elements, production of precast components, or rapid infrastructure repairs.

A separate issue concerns stockpiled blast-furnace slag [stockpiled GBFS], which is available in substantial quantities, but may exhibit reduced reactivity compared with freshly granulated material (12). During prolonged storage, atmospheric moisture and CO₂ may initiate surface prehydration and carbonation – processes that are particularly intensive in fine fractions due to their greater specific surface area. This results in partial deactivation of the reactive surfaces of the particles, thereby slowing the hydration kinetics in the cementitious system. A considerable proportion of stockpiled GBFS is not utilized in cement production precisely because of its inferior properties (7).

The standard method of activating GBFS is intensive grinding to a specific surface area of $\geq 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ [Blaine method]. Studies have shown that the reactivity of GBFS increases significantly for fractions $< 20 \mu\text{m}$, whereas particles $> 45 \mu\text{m}$ make only a limited contribution to early-age hydration processes (13). However,

sach wczesnej hydratacji (13). Mielenie ZW jest jednak procesem energochłonnym - pochłania ok. 65 - 69 kWh/t (14), przewyższając energochłonność przemiału klinkieru i powodując intensywne zużycie urządzeń mielących (15). Warto zaznaczyć, że zużycie energii zależy silnie od zastosowanego urządzenia mielącego: w młynie kulowym wynosi około 73 kWh/t, podczas gdy w pionowym młynie rolowo-misowym jedynie około 39 kWh/t przy porównywalnej powierzchni właściwej (16), co jest zgodne z danymi z wielkoprzemysłowych badań krajowych (17). Co istotne, metoda przemiału wpływa nie tylko na energochłonność, ale także na charakter aktywacji żużla: ZW zmielony w młynie kulowym wykazuje większą powierzchnię całkowitą [BET] i wyższą aktywność wczesną, podczas gdy ZW zmielony w młynie pionowym osiąga wyższe wytrzymałości po 28 i 90 dniach – przy identycznej powierzchni według Blaine'a (16). Obserwacja ta wskazuje, że powszechnie stosowana powierzchnia Blaine'a nie jest pełną miarą reaktywności hydraulicznej ZW; BET, odzwierciedlająca pełną powierzchnię ziaren, w tym pory wewnętrzne, koreluje z aktywnością lepiej (16). Alternatywnym podejściem aktywacyjnym jest inicjowanie nukleacji C-S-H przez wprowadzenie gotowych zarodków krystalizacji. Xu i in. (16) wykazali, że preparowane zarodki C-S-H intensywnie przyspieszają reaktywność ZW przez zapewnienie heterogenicznych miejsc nukleacji; wymaga to jednak dodatkowego procesu syntezy lub stosowania komercyjnych materiałów. Odrębnym nurtem badań aktywacyjnych ZW są prace nad wpływem składu ziarnowego frakcji ZW na kinetykę hydratacji. Oleśków (18) wykazała, że w cementach hutniczych CEM III/B z 80% udziałem ZW to frakcja drobna 0–10 µm jest głównym motorem hydratacji wczesnej: zastąpienie 50% frakcji drobnej frakcją średnią 10–40 µm ponad dwukrotnie wydłuża czas początku wiązania i obniża wytrzymałość 28-dniową o ponad 26 MPa. Cementy zawierające wyłącznie frakcję drobną ZW osiągają klasę wytrzymałości 42,5 N, podczas gdy cementy z frakcją średnią nie spełniają wymagań nawet klasy 32,5 L (18). Obserwacje XRD wykazały przy tym refleksy kalcytu we frakcji drobnej ZW, potwierdzając, że drobne ziarna są miejscami preferencyjnej prehydratacji i prekarbonatyzacji podczas składowania (18), co częściowo dezaktywuje reaktywną fazę szklistą na ich powierzchni.

Sonikacja wysokointensywna [SWI] w zakresie częstotliwości 20–100 kHz stanowi alternatywną metodę aktywacji materiałów cementowych, opartą na zjawisku kawitacji akustycznej. W zakresie 20–80 kHz dominują efekty mechaniczne – kawitacja inercyjna z gwałtownym implozją pęcherzyków kawitacyjnych; powyżej 100 kHz przeważają efekty chemiczne [sonochemia], gdyż liczba pęcherzyków wzrasta, lecz ich rozpad jest łagodniejszy. Stosowana w niniejszej pracy częstotliwość 20 kHz leży w obszarze maksymalnych efektów mechanicznych, co jest optymalne dla sonofragmentacji ZW i kawitacyjnego wymywania jonów z więzby szkła. Propagacja fali ultradźwiękowej w cieczy powoduje naprzemienne cykle sprężania i rozprężania, czemu towarzyszy powstawanie, wzrost i gwałtowna implozja pęcherzyków gazowych – kawitacja inercyjna. Rozpadające się pęcherzyki generują lokalnie ekstremalną temperaturę ~5000 K i ciśnienie ~1000 atm, a także emitują fale uderzeniowe i mikrostrumienie ścinające (19-21). Te wyjątkowo intensywne, choć krótkotrwałe

grinding GBFS is an energy-intensive process, consuming approximately 65–69 kWh/t (14), exceeding the energy consumption associated with clinker grinding and resulting in intensive wear of grinding equipment (15). It should be noted that energy consumption strongly depends on the grinding equipment used: in a ball mill, it is approximately 73 kWh/t, whereas in a vertical roller mill it is only about 39 kWh/t at a comparable specific surface area (16), which is consistent with data obtained from large-scale domestic industrial studies (17). Importantly, the grinding method affects not only energy consumption but also the nature of slag activation: GBFS ground in a ball mill exhibits a higher total surface area [BET] and higher early-age activity, whereas GBFS ground in a vertical roller mill achieves higher strengths after 28 and 90 days, despite having an identical Blaine specific surface area (16). This observation indicates that the commonly used Blaine parameter does not provide a complete measure of the hydraulic reactivity of GBFS; BET, which reflects the total surface area of the grains, including internal pores, correlates better with reactivity (16). An alternative activation approach involves initiating C-S-H nucleation by introducing preformed crystallization nuclei. Xu et al. (16) demonstrated that prepared C-S-H nuclei markedly accelerate the reaction of GBFS by providing heterogeneous nucleation sites; however, this approach requires an additional synthesis process or the use of commercially available materials. Another line of research on GBFS activation concerns the effect of the particle-size distribution of GBFS fractions on hydration kinetics. Oleśków (18) demonstrated that, in CEM III/B slag cements containing 80% GBFS, the fine 0–10 µm fraction is the primary driver of early-age hydration: replacing 50% of the fine fraction with the medium 10–40 µm fraction more than doubled the initial setting time and reduced the 28-day strength by more than 26 MPa. Cements containing exclusively the fine GBFS fraction achieve the 42.5 N strength class, whereas cements containing the medium fraction fail to meet even the requirements of class 32.5 L (18). XRD observations also revealed calcite reflections in the fine GBFS fraction, confirming that fine particles are preferential sites for prehydration and precarbonation during storage (18), which partially deactivates the reactive glassy phase at their surfaces.

High-intensity sonication [HIU] in the frequency range of 20–100 kHz represents an alternative method for activating cementitious materials, based on the phenomenon of acoustic cavitation. In the 20–80 kHz range, mechanical effects predominate [inertial cavitation involving the rapid collapse of gas bubbles], whereas above 100 kHz chemical effects prevail [sonochemistry], as the number of bubbles increases, but their collapse becomes less violent. The frequency of 20 kHz used in the present study lies within the range of maximum mechanical effects, making it optimal for the sonofragmentation of GBFS and the cavitation-assisted leaching of ions from the glass network. The propagation of an ultrasonic wave through a liquid causes alternating compression and rarefaction cycles, accompanied by the formation, growth, and violent implosion of gas bubbles [inertial cavitation]. Collapsing bubbles locally generate extreme temperatures of approximately 5000 K and pressures of approximately 1000 atm, while also producing

siły powodują rozdrabnianie cząstek - sonofragmentację, dezagregację aglomeratów i erozję powierzchni faz stałych, a zjawisko sonokrystalizacji – intensywnej nukleacji w warunkach lokalnego przesylenia wywołwanego kawitacją – zostało szczegółowo opisane w przypadku nieorganicznych układów dyspersyjnych (20-21). Przegląd możliwości SWI w materiałach cementowych przez Ganjian i in. (19) oraz Lisowskiego i Glinickiego (22-23) dokumentuje szerokie perspektywy tej techniki.

Kluczowe znaczenie praktyczne ma tu odróżnienie SWI od powszechnie stosowanych myjek ultradźwiękowych, choć obie technologie opierają się na kawitacji akustycznej. Myjki ultradźwiękowe pracują przy gęstości mocy rzędu 1–5 W/cm², wytwarzając stabilną kawitację oscylacyjną – pęcherzyki pulsują bez gwałtownej implozji, co wystarcza do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni, lecz nie modyfikuje materiału chemicznie. SWI, prowadzona z sondą [sonotrodą] zanurzoną bezpośrednio w zawieszynie, osiąga gęstości mocy rzędu 50–500 W/cm², wywołując opisaną powyżej kawitację inercyjną z lokalnymi temperaturami i ciśnieniami dalece przekraczającymi wartości osiągalne w myjkach ultradźwiękowych (19–20). To właśnie te ekstremalne warunki są niezbędne do sonofragmentacji twardych cząstek mineralnych, kawitacyjnego wymywania jonów z więzby szklistej ZW i indukcji nukleacji produktów hydratacji. Istotna różnica procesowa polega ponadto na tym, że SWI prowadzona jest w zamkniętym reaktorze z zewnętrznym chłodzeniem [ultratermostat 20–23°C], co pozwala precyzyjnie oddzielić efekty mechaniczno-chemiczne kawitacji od efektów termicznych – warunek kluczowy przy interpretacji mechanizmów aktywacji składowanego ZW.

W kontekście aktywacji materiałów cementowo-żużlowych rozróżnienie to ma znaczenie nie tylko ilościowe, lecz fundamentalnie jakościowe. Myjka ultradźwiękowa, pracując w otwartej wannie bez kontroli temperatury, nie jest zdolna do sonofragmentacji twardych ziaren szkła żużlowego ani do kawitacyjnego ługowania jonów z ich więzby – procesy te wymagają gęstości mocy o 2–3 rzędy wielkości wyższej niż dostarcza kąpiel. Co więcej, przy przetwarzaniu zawiesin cementowych o wysokiej zawartości ciał stałych, powyżej 20% mas., nieobecność aktywnego chłodzenia i brak kontroli nad lokalną temperaturą może prowadzić do termicznej aktywacji cementu, która maskuje i zafałszowuje właściwy efekt mechaniczno-chemiczny kawitacji. Sonikacja wysokointensywna z sondą zanurzoną bezpośrednio w zawieszynie, prowadzona w zamkniętym reaktorze z ultratermostatem, eliminuje ten artefakt: temperatura zawiesiny jest utrzymywana w zakresie 20–23°C przez cały czas obróbki, co pozwala jednoznacznie przypisać obserwowane zmiany reaktywności ZW wyłącznie efektom kawitacyjnym – sonofragmentacji, kawitacyjnemu wymywaniu jonów i indukcji nukleacji C-S-H. Różnica procesowa przejawia się również w skali przestrzennej oddziaływania: sonotroda zanurzona w zawieszynie żużlowo-cementowej generuje strefę intensywnej kawitacji inercyjnej bezpośrednio na granicy fazy stałej–ciecz, co maksymalizuje transfer energii do reaktywnych powierzchni ziaren ZW i czyni SWI metodą selektywną wobec fazy stałej, a nie środowiskiem ogólnego pobudzenia układu jak w przypadku kąpeli ultradźwiękowej.

shock waves and high-velocity shear microjets (19–21). These exceptionally intense, although short-lived, forces cause particle fragmentation [sonofragmentation], deagglomeration of agglomerates, and erosion of the surfaces of solid phases. The phenomenon of sonocrystallization [intense nucleation under conditions of local supersaturation induced by cavitation] has been described in detail for inorganic dispersion systems (20–21). Reviews of the potential applications of HIU in cementitious materials by Ganjian et al. (19) and Lisowski and Glinicki (22–23) document the broad prospects of this technique.

Of particular practical importance is the distinction between HIU and commonly used ultrasonic cleaners, although both technologies are based on acoustic cavitation. Ultrasonic cleaners operate at power densities on the order of 1–5 W/cm², generating stable oscillatory cavitation [bubbles pulsate without undergoing violent collapse], which is sufficient for removing contaminants from surfaces but does not chemically modify the material. HIU, performed using a probe [sonotrode] immersed directly in the suspension, achieves power densities on the order of 50–500 W/cm², inducing the inertial cavitation described above, with local temperatures and pressures far exceeding those attainable in ultrasonic cleaners (19–20). These extreme conditions are essential for the sonofragmentation of hard mineral particles, cavitation-assisted leaching of ions from the glass network of GBFS, and induction of nucleation of hydration products. An additional important process-related difference is that HIU is performed in a closed reactor with external cooling [a closed-loop thermostatic circulator maintained at 20–23 °C], which enables the mechanical and chemical effects of cavitation to be precisely separated from thermal effects – a critical condition for interpreting the mechanisms responsible for the activation of stockpiled GBFS.

In the context of activating cement–slag materials, this distinction is not merely quantitative but fundamentally qualitative. An ultrasonic cleaner operating in an open bath without temperature control is incapable of sonofragmenting hard slag glass particles or cavitation-assisted leaching of ions from their glass network; these processes require power densities 2–3 orders of magnitude higher than those delivered by the bath. Moreover, when processing cementitious suspensions with a high solids content [above 20% by mass], the absence of active cooling and lack of control over the local temperature may lead to thermal activation of the cement, which masks and distorts the actual mechanochemical effect of cavitation. High-intensity sonication using a probe immersed directly in the suspension and performed in a closed reactor equipped with a closed-loop thermostatic circulator eliminates this artifact: the suspension temperature is maintained at 20–23°C throughout the treatment, allowing the observed changes in GBFS reactivity to be unambiguously attributed solely to cavitation effects [sonofragmentation, cavitation-assisted ion leaching, and induction of C-S-H nucleation]. The process-related difference is also manifested in the spatial scale of interaction: a sonotrode immersed in a slag–cement suspension generates an intense inertial cavitation zone directly at the solid–liquid interface, maximizing energy transfer to the reactive surfaces of GBFS particles and making HIU selective toward the

Badania SWI w układach z cementem portlandzkim wykazały – przy zachowaniu kontrolowanej temperatury – wzrost wytrzymałości na ściskanie o 7–26% po 2–28 dniach, skrócenie czasu wiązania o 22–39% oraz wzrost skumulowanego ciepła hydratacji o 7–34% (24–26). Dodatkowo badania wskazują, że przy stosowaniu SWI na etapie mieszania możliwe jest zastąpienie do 30% cementu materiałami SCM bez uszczerbku dla wytrzymałości wczesnej (25), co stawia tę technikę w bezpośredniej alternatywie wobec podejść termicznych i chemicznych. Dodatkowym efektem SWI wartym odnotowania jest deaeracja zawiesiny: kawitacja usuwa zamknięte pęcherzyki powietrza z zaczynu, co samo w sobie poprawia właściwości mechaniczne stwardniałego materiału – efekt udokumentowany dla zawiesin cementowych przez Petersa (27) i potwierdzony przez Remus i in. (25). Ehsani i in. (28) potwierdzili podwyższenie stężenia glinu w roztworze porowym po SWI, co sprzyja tworzeniu faz C-S-H bogatszych w glin. Remus i in. (29) zidentyfikowali nukleację C-S-H jako kluczowy mechanizm przyspieszenia hydratacji C_3S . Efekty SWI wykazano również dla SCM o umiarkowanej reaktywności: sonikacja krzemionki amorficznej poprawiła aktywność pucolanową i wytrzymałość zapraw (30–31), sonikacja naturalnych pucolan w nanoskali zwiększyła ich reaktywność (32), a w przypadku diatomitu stosowanego jako 20% zamiennik cementu uzyskano 180% wzrost wytrzymałości 2-dniowej zaczynu (33). Xu i in. (34) potwierdzili, że SWI uszczelnia strukturę kapilarną i wydłuża łańcuchy żelu C-S-H. Wang i in. (35) wykazali, że SWI skutecznie neutralizuje opóźniające działanie superplastyfikatorów polikarboksyłanowych na hydratację cementu.

Pomimo opisanego postępu, wpływ SWI na reaktywność składowanego ZW nie był dotychczas systematycznie badany. Dostępne wyniki ograniczały się do wstępnych doniesień dotyczących mielonego ZW w cemencie wieloskładnikowym CEM II/B-S (25). Lisowski i in. (36) jako pierwsi opisali systematyczny wpływ SWI na zaczyny cementowe z 20% udziałem frakcjonowanego, składowanego ZW. W kolejnym badaniu Lisowski i Glinicki (37) rozszerzyli te obserwacje na zaprawy cementowe, wprowadzając kalorimetrię R^3 wg EN 196-12:2025, analizę chemiczną ICP-OES, porozymetrię MIP oraz superplastyfikator PCE. Niniejszy artykuł stanowi syntezę obu doniesień, której celem jest: (i) opisanie spójnego mechanizmu kawitacyjnej aktywacji składowanego ZW na podstawie wieloaspektowego programu analitycznego, (ii) ilościowe wyznaczenie współczynnika transferu efektu SWI z zaczynu do zaprawy cementowej oraz (iii) wskazanie optymalnych parametrów procesowych i strategii wdrożenia SWI w technologii kompozytów niskoemisyjnych.

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały wyjściowe

We wszystkich badaniach stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R oraz składowany granulowany żużel wielkopiecowy [ZW] pobrany z hałdy przy zakładach metalurgicznych. Skład chemiczny materiałów [analiza XRF] zestawiono w tablicy 1. Zawartość fazy szklistej w ZW wyniosła 87,0–89,8% [wymaganie EN 15167-1:

solid phase rather than acting as a medium for general excitation of the system, as in the case of an ultrasonic bath.

Studies of HIU in Portland cement systems have demonstrated, under controlled temperature conditions, increases in compressive strength of 7–26% after 2–28 days, reductions in setting time of 22–39%, and increases in cumulative heat of hydration of 7–34% (24–26). Furthermore, studies indicate that when HIU is applied during mixing, up to 30% of the cement can be replaced with SCMs without compromising early-age strength (25), placing this technique as a direct alternative to thermal and chemical approaches. Another HIU effect worth noting is deaeration of the suspension: cavitation removes entrapped air bubbles from the cement paste, which in itself improves the mechanical properties of the hardened material; this effect has been documented for cementitious suspensions by Peters (27) and confirmed by Remus et al. (25). Ehsani et al. (28) confirmed an increase in aluminum concentration in the pore solution following HIU, which promotes the formation of Al-enriched C-S-H phases. Remus et al. (29) identified C-S-H nucleation as a key mechanism accelerating C_3S hydration. The effects of HIU have also been demonstrated for SCMs with moderate reactivity: sonication of amorphous silica improved pozzolanic activity and mortar strength (30–31), sonication of natural pozzolans at the nanoscale increased their reactivity (32), while in the case of diatomite used as a 20% cement replacement, a 180% increase in the 2-day strength of the paste was achieved (33). Xu et al. (34) confirmed that HIU densifies the capillary structure and extends the chain length of the C-S-H gel. Wang et al. (35) demonstrated that HIU effectively counteracts the retarding effect of polycarboxylate-based superplasticizers on cement hydration.

Despite the progress described above, the effect of HIU on the reactivity of stockpiled GBFS has not yet been systematically investigated. The available results have been limited to preliminary reports concerning ground GBFS in CEM II/B-S multi-component cement (25). Lisowski et al. (36) were the first to systematically describe the effect of HIU on cement pastes containing 20% fractionated, stockpiled GBFS. In a subsequent study, Lisowski and Glinicki (37) extended these observations to cement mortars, incorporating R^3 calorimetry according to EN 196-12:2025, ICP-OES chemical analysis, MIP porosimetry, and a PCE superplasticizer. The present article synthesizes the findings of both studies, with the following objectives: (i) to describe a consistent mechanism of cavitation-assisted activation of stockpiled GBFS based on a multifaceted analytical program, (ii) to quantitatively determine the transfer coefficient of the HIU effect from cement paste to cement mortar, and (iii) to identify optimal process parameters and implementation strategies for HIU in the production of low-carbon composites.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

Portland cement CEM I 42.5 R and stockpiled granulated blast-furnace slag [GBFS] collected from a stockpile at a metallurgical plant

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY [% MAS.] CEMENTU CEM I 42,5 R I ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO ZW.

CHEMICAL COMPOSITION [% BY MASS] OF CEM I 42.5 R CEMENT AND GRANULATED BLAST-FURNACE SLAG [GBFS].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Straty prażenia / LOI
CEM I 42,5 R	19.54	4.75	2.83	61.74	3.21	3.14	0.90	0.16	3.08
ZW / GBFS	37.57	8.81	0.35	42.07	7.93	1.36	0.48	0.51	0.03

min. 67%]. Współczynnik zasadowości $K_b = (CaO+MgO)/SiO_2 = 1,33$ i moduł hydrauliczny $HM = (CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2 = 1,6$ potwierdzają przydatność materiału jako SCM. Zawartość wody związanej wyniosła 1,2%, wskazując na częściową prehydratację podczas składowania. Jako kruszywo drobne stosowano standardowy piasek kwarcowy CEN wg EN 196-1. Stosunek woda/spoiwo wynosił $w/s = 0,50$ we wszystkich kompozycjach.

Do badań wybrano frakcję pośrednią ZW [oznaczenie iZW, 125–250 µm] jako wykazującą najlepszą odpowiedź na aktywację SWI. Wyboru dokonano również w świetle danych literaturowych: frakcja drobna ZW <63 µm, choć wykazuje wyższą reaktywność wynikającą z większej powierzchni właściwej, jest jednocześnie bardziej podatna na prehydratację i prekarbonatyzację podczas składowania (18) oraz wykazuje skłonność do reaglomeracji (16); frakcja pośrednia stanowi korzystniejszy kompromis między reaktywnością a podatnością na sonofragmentację. Frakcję tę uzyskano przez przesiewanie na sucho. Do wybranych zapraw dodano superplastifikator polikarboksylanowy [HRWR, CHRYSO Optima 294] w ilości 0,3% masy cementu, dodawany przed SWI (iZW_H_10 min) lub po zakończeniu SWI [iZW_10 min_H].

2.2. Układ do sonikacji i parametry SWI

Obróbkę SWI prowadzono sonikatorem QSonica Q700 [700 W, 20 kHz] sprzężonym z pionowym szklanym reaktorem ultradźwiękowym zaopatrzonym w płaszcz chłodzący. Układ chłodzenia zamkniętego obiegu [ultratermostat] utrzymywał temperaturę mieszaniny w zakresie 20–23°C podczas całego czasu SWI [bez chłodzenia temperatura rosła do niespełna 50°C w zależności od czasu ekspozycji na SWI], eliminując termiczną aktywację składników. SWI prowadzono w trybie pulsacyjnym [5 s ON / 5 s OFF] przez 5, 10 lub 15 min. Sonikacji poddano wyłącznie świeży zaczyn [cement + ZW + woda] w stosunku masowym 360 g : 90 g : 225 g; po zakończeniu SWI zaczyn mieszano z piaskiem CEN [1350 g] wg EN 196-1. Próbkę zaprawy [40×40×160 mm] pielęgnowano w wodzie w temperaturze 20–23°C.

2.3. Zastosowane metody analityczne

Program badań obejmował następujące metody:

- wytrzymałość na ściskanie f_c i zginanie f_r po 2, 7, 28 dniach wg EN 196-1;
- kalorimetria izotermiczna zaczynów [23°C, 168 h]: kinetykę wydzielania ciepła hydratacji zaczynów [$w/s = 0,50$; 20% ZW] mierzono w wielokanałowym kalorimetrze izotermicznym Calmetrix I-Cal 2000 HPC. Stabilizacja termiczna komory: 23,0°C ± 0,1°C przez min. 12 h przed pomiarem, czas trwania pomiaru 168 h.

were used in all tests. The chemical compositions of the materials [XRF analysis] are presented in Table 1. The glass phase content of GBFS was 87.0–89.8 % [the minimum requirement according to EN 15167-1 is 67 %]. The basicity ratio $K_b = (CaO+MgO)/SiO_2 = 1.33$ and the hydraulic modulus $HM = (CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2 = 1.6$ confirm the suitability of the material as an SCM. The bound water content was 1.2 %, indicating partial prehydration during storage. Standard CEN quartz sand according to EN 196-1 was used as the fine aggregate. The water-to-binder ratio was $w/b = 0.50$ for all compositions.

The intermediate ZW fraction [designated iZW, 125–250 µm] was selected for the tests as exhibiting the most favorable response to HIU activation. The selection was also based on literature data: although the fine ZW fraction <63 µm exhibits higher reactivity due to its greater specific surface area, it is also more susceptible to prehydration and precarbonation during storage (18) and tends to reagglomerate (16); the intermediate fraction therefore represents a more favorable compromise between reactivity and susceptibility to sonofragmentation. This fraction was obtained by dry sieving. A polycarboxylate-based superplasticizer [HRWR, CHRYSO Optima 294] was added to selected mortars at 0.3 % by mass of cement, either before HIU [iZW_H_10 min] or after completion of HIU [iZW_10 min_H].

2.2. Sonication setup and HIU parameters

HIU treatment was performed using a QSonica Q700 sonicator [700 W, 20 kHz] coupled to a vertical glass ultrasonic reactor equipped with a cooling jacket. A closed-loop cooling system [a closed-loop thermostatic circulator] maintained the temperature of the mixture at 20–23°C throughout the HIU treatment [without cooling, the temperature increased to just below 50°C, depending on the HIU exposure time], thereby eliminating thermal activation of the components. HIU was performed in pulsed mode [5 s ON / 5 s OFF] for 5, 10, or 15 min. Only the fresh paste [cement + ZW + water] was subjected to sonication at a mass ratio of 360 g : 90 g : 225 g; after completion of the HIU treatment, the paste was mixed with CEN sand [1350 g] according to EN 196-1. Mortar specimens [40 × 40 × 160 mm] were cured in water at 20–23°C.

2.3. Analytical methods

The experimental program included the following methods:

- compressive strength [f_c] and flexural strength [f_r] after 2, 7, and 28 days according to EN 196-1;
- isothermal calorimetry of pastes [23°C, 168 h]: the kinetics of heat evolution during hydration of the pastes [$w/b = 0.50$; 20 %

- test reaktywności R^3 wg EN 196-12:2025 / ASTM C1897 [40°C, 168 h, mieszanina: 10 g ZW + 30 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 g CaCO_3 + 54 g roztworu potasowego] (38–41);
- wskaźnik aktywności wytrzymałościowej SAI wg ASTM C311/C618;
- analiza ICP-OES [PerkinElmer AVIO 220] – stężenia Ca, Na, K w filtratach z zawiesin iZW + H_2O [90 g + 225 g] po SWI;
- porozymetria rtęciowa MIP [Quantachrome Poremaster 60] – charakterystyka struktury porowatości zapraw po 28 dniach; rdzenie $\varnothing$ 9 mm $\times$ h 25 mm suszone w 40°C do stałej masy;
- pomiar pH [SevenExcellence Mettler Toledo] – przed SWI i po 10 min SWI.

3. Wyniki badań

3.1. Wytrzymałość na ściskanie i na zginanie

Zastąpienie 20% cementu składowanym ZW bez SWI spowodowało wyraźny spadek wytrzymałości zaprawy: f_c [2 d] zmniejszyło się z 23,6 MPa [REF] do 14,7 MPa [iZW, –38%], a f_t z 5,7 do 3,9 MPa [rys. 1 i 2]. Po 28 dniach zaprawa iZW bez SWI osiągnęła f_c = 31,8 MPa [–32,8% względem REF = 47,3 MPa], co stanowi punkt odniesienia dla późniejszego obliczenia współczynnika transferu efektu SWI. Wskaźnik SAI kompozycji iZW_H [z HRWR, bez SWI] wyniósł zaledwie 65,7–70,2% [2–28 d; rys. 5], wyraźnie poniżej progu 75% wymaganego przez ASTM C618. Dla porównania, f_c [2 d] = 14,7 MPa, zmierzone dla iZW bez HRWR, odpowiada SAI = 62,3%, potwierdzając, że sam dodatek HRWR bez SWI nie zapewnia wymaganej aktywności.

Obróbka SWI frakcji iZW [125–250 μm] przyniosła wyraźny wzrost wytrzymałości we wszystkich badanych kompozycjach. Po 2 dniach pielęgnacji zaprawa z iZW poddana 10 min SWI [iZW_10 min] osiągnęła f_c = 23,2 MPa, wobec 14,7 MPa bez SWI – wzrost o 58%. Wartość ta jest statystycznie równoważna f_c zaprawy referencyjnej [REF] opartej na 100% cementu [f_c = 23,6 MPa]. Kombinacja 10 min SWI z HRWR [iZW_10 min_H] dała f_c = 24,1 MPa [+64% względem iZW bez SWI]. Po 28 dniach wytrzymałość iZW_10 min_H wyniosła 46,9 MPa [REF = 47,3 MPa – 99% REF], a f_t = 9,4 MPa [101% REF]. Dla porównania: w badaniu zaczynu (36) wzrost f_c [2 d] po 10 min SWI wyniósł 132%, a po 28 dniach osiągnięto 47,1 MPa [+54% względem zaczynu bez SWI]; wykazano tam również skrócenie czasów początku wiązania i końca wiązania o 22–39% oraz wzrost modułu sprężystości i twardości Vickersa odpowiednio o 72% i 106%. Efekty SWI są trwałe w czasie – korzyści mechaniczne utrzymują się i nie zanikają między 7 a 28 dniem twardnienia (37).

Frakcja drobna fZW <63 μm wykazała wbrew konwencjonalnemu oczekiwaniu wynikającemu z większej powierzchni właściwej niższą odpowiedź na SWI: wzrost f_c po 10 min wyniósł jedynie 48% [z 13,3 do 19,7 MPa], a SAI utrzymał się na poziomie 82–87% – wyraźnie poniżej 96–102% osiągniętych dla iZW_10 min_H. Wyniki uzyskane dla optymalnej kompozycji [iZW_10 min_H, SAI

GBFS] were measured using a Calmetrix I-Cal 2000 HPC multi-channel isothermal calorimeter. The calorimeter chamber was thermally stabilized at 23.0°C $\pm$ 0.1°C for at least 12 h prior to measurement; the measurement duration was 168 h;

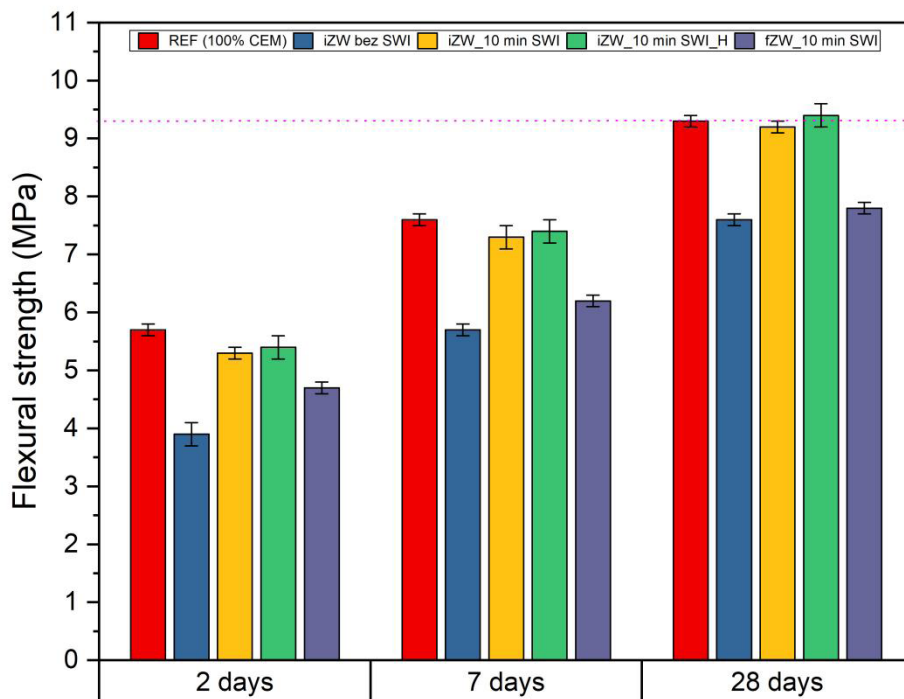
- R^3 reactivity test according to EN 196-12:2025 / ASTM C1897 [40°C, 168 h; mixture: 10 g GBFS + 30 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5 g CaCO_3 + 54 g potassium solution] (38–41);
- strength activity index [SAI] according to ASTM C311/C618;
- ICP-OES analysis [PerkinElmer AVIO 220] – concentrations of Ca, Na, and K in filtrates obtained from iZW + H_2O suspensions [90 g + 225 g] after HIU;
- mercury intrusion porosimetry [MIP, Quantachrome Poremaster 60] – characterization of the pore structure of mortars after 28 days; cores [$\varnothing$ 9 mm $\times$ h 25 mm] were dried at 40°C to constant mass;
- pH measurement [SevenExcellence Mettler Toledo] – before HIU and after 10 min of HIU treatment.

3. Results

3.1. Compressive and flexural strength

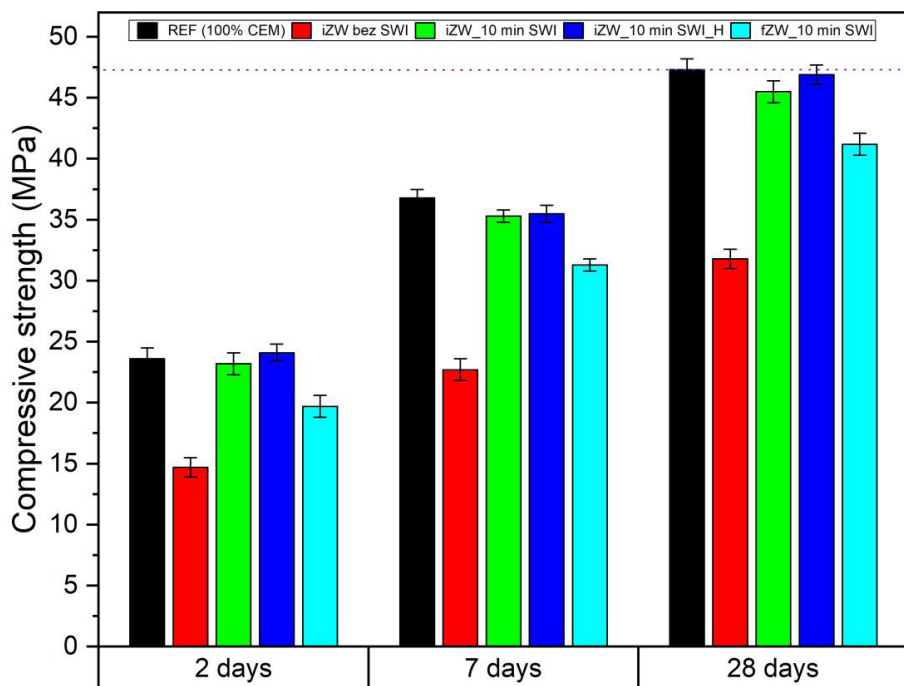
Replacing 20% of the cement with stockpiled GBFS without HIU resulted in a pronounced decrease in mortar strength: f_c [2 d] decreased from 23.6 MPa [REF] to 14.7 MPa [iZW, –38 %], while f_t decreased from 5.7 to 3.9 MPa [Figs. 1 and 2]. After 28 days, the iZW mortar without HIU reached f_c = 31.8 MPa [–32.8 % relative to REF = 47.3 MPa], providing a reference point for the subsequent calculation of the HIU effect transfer coefficient. The strength activity index [SAI] of the iZW_H composition [with HRWR, without HIU] was only 65.7–70.2 % [2–28 d; Fig. 5], clearly below the 75 % threshold required by ASTM C618. For comparison, f_c [2 d] = 14.7 MPa, measured for iZW without HRWR, corresponds to an SAI of 62.3 %, confirming that the addition of HRWR alone does not provide the required activity.

HIU treatment of the iZW fraction [125–250 μm] resulted in a pronounced increase in strength for all compositions investigated. After 2 days of curing, the mortar containing iZW subjected to 10 min of HIU [iZW_10 min] achieved f_c = 23.2 MPa, compared with 14.7 MPa without HIU, corresponding to an increase of 58%. This value is statistically equivalent to the f_c of the reference mortar [REF] based on 100% cement [f_c = 23.6 MPa]. The combination of 10 min HIU with HRWR [iZW_10 min_H] resulted in f_c = 24.1 MPa [+64 % relative to iZW without HIU]. After 28 days, the strength of iZW_10 min_H was 46.9 MPa [REF = 47.3 MPa; 99 % REF], while f_t = 9.4 MPa [101 % REF]. For comparison, in the paste study (36), the increase in f_c [2 d] after 10 min of HIU was 132 %, while after 28 days a strength of 47.1 MPa was achieved [+54 % relative to the paste without HIU]; that study also demonstrated reductions in the initial and final setting times by 22–39 % and increases in the elastic modulus and Vickers hardness of 72 % and 106%, respectively. The effects of HIU are sustained over



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie zapraw w funkcji czasu pielęgnacji [iZW i fZW, 20% ZW, w/s = 0,50].

Fig. 1. Flexural strength of mortars as a function of curing time [iZW and fZW, 20% GBFS, w/b = 0.50].



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w funkcji czasu pielęgnacji [iZW i fZW, 20% ZW, w/s = 0,50].

Fig. 2. Compressive strength of mortars as a function of curing time [iZW and fZW, 20% GBFS, w/b = 0.50].

= 96–102%] można zestawiać z efektami konwencjonalnej aktywacji mechanicznej ZW w cementach hutniczych CEM III. Ostrowski i in. (17) wykazali, że wzrost powierzchni właściwej ZW z 3800 do 6000 cm²/g przy 50-procentowym udziale ZW w cemencie skutkuje wzrostem wytrzymałości 2-dniowej jedynie o ok. 7,3% [z 16,4 do 17,6 MPa], a znaczące przyrosty aktywności są widoczne dopiero od 14 dnia dojrzewania. W kontraście, 10 min SWI

time – the mechanical benefits persist and do not diminish between 7 and 28 days of curing (37).

The fine fZW fraction <63 μm showed, contrary to the conventional expectation based on its greater specific surface area, a lower response to HIU: the increase in f_c after 10 min was only 48% [from 13.3 to 19.7 MPa], while the SAI remained at 82–87%, clearly below the 96–102% achieved for iZW_10 min_H. The results obtained for the optimum composition [iZW_10 min_H, SAI = 96–102%] can be compared with the effects of conventional mechanical activation of GBFS in CEM III slag cements. Ostrowski et al. (17) demonstrated that increasing the specific surface area of GBFS from 3800 to 6000 cm²/g at a 50 % GBFS content in cement resulted in an increase in 2-day strength of only approximately 7.3 % [from 16.4 to 17.6 MPa], while significant increases in activity became apparent only after 14 days of curing. In contrast, 10 min of HIU treatment of the intermediate GBFS fraction resulted in an increase in f_c [2 d] of 132% (36), while in mortar, in combination with HRWR, the increase was 64 % [from 14.7 to 24.1 MPa], without the need for additional grinding. GBFS ground in a ball mill exhibits a higher total BET surface area than GBFS ground in a vertical roller mill at the same Blaine value (16), suggesting that a similar increase in reactive surface area is achieved by HIU through the cavitation-assisted exposure of fresh glass surfaces of GBFS [without physical grinding of the particles].

3.2. GBFS reactivity – R^3 calorimetry and non-linear response to HIU

The R^3 test [EN 196-12:2025] revealed a clear non-linear relationship between cumulative heat of hydration and HIU treatment time [Fig. 3]. Without sonication, GBFS generated 189 ± 3 J/g; after 5 min of HIU,

this value increased moderately to 222 ± 3 J/g [+17 %], whereas after 10 min a sharp increase to 439 ± 3 J/g [+132 %] was observed. Further extension of the treatment time to 15 min produced no additional effect [431 ± 3 J/g]. According to the classification proposed by Koufany et al. (41), HIU shifts the investigated GBFS from the category of moderate reactivity [up to ~250 J/g] to that of high reactivity [>360 J/g]. Blotvogel et al. (40) demonstrated

frakcji pośredniej ZW zaczyna dawać wzrost $f_c[2d]$ o 132% (36), a w zaprawie – przy współdziałaniu z HRWR – o 64% [z 14,7 do 24,1 MPa], bez konieczności dodatkowego przemiału. ZW zmielone w młynie kulowym posiadają wyższą całkowitą powierzchnię BET niż zmielone w młynie pionowym przy tej samej wartości Blaine'a (16), co sugeruje, że podobny efekt poprawy powierzchni reaktywnej jest osiągany przez SWI poprzez kawitacyjne odśrośnięcie świeżych płaszczyzn szklanych ZW (bez fizycznego przemiału cząstek).

3.2. Reaktywność ZW – kalorymetria R^3 i nieliniowość odpowiedzi na SWI

Test R^3 [EN 196-12:2025] ujawnił wyraźną, nieliniową zależność skumulowanego ciepła hydratacji od czasu SWI [rys. 3]. Bez sonikacji ZW wytworzył 189 ± 3 J/g; po 5 min SWI wartość wzrosła umiarkowanie do 222 ± 3 J/g [+17%]; po 10 min nastąpił skokowy wzrost do 439 ± 3 J/g [+132%]; dalsze wydłużenie do 15 min nie przyniosło efektu [431 ± 3 J/g]. Zgodnie z klasyfikacją Koufany i in. (41) SWI przesuwa badany ZW z kategorii reaktywności umiarkowanej [do ~250 J/g] do kategorii wysokiej [>360 J/g]. Blötevoegel i in. (40) wykazali, że test R^3 skutecznie różnicuje reaktywność przemysłowych ZW z różnych źródeł, co potwierdza przydatność tej metody do oceny efektu SWI. Uzyskany wzrost ciepła o 132% wskazuje na przyspieszenie kinetyki hydratacji wywołane SWI, a nie jedynie efekt dyspersji.

3.3. Analiza ICP-OES – kinetyka uwalniania jonów i asymetria zasadowości

Analiza ICP-OES filtratu po sonikacji zawiesin iZW + H_2O ujawniła istotne zmiany stężeń pierwiastków w roztworze [rys. 4]. Najbardziej wyraźny efekt zaobserwowano dla Ca^{2+} : stężenie wzrosło z 14,8 ppm [bez SWI, 0,37 mmol/dm³] do 422,1 ppm [10,5 mmol/dm³] po 5 min, 600,2 ppm po 10 min [15,0 mmol/dm³] i 627,3 ppm [15,7 mmol/dm³] po 15 min SWI – czterdziestokrotny wzrost po 10 minutach [rys. 4a]. Stężenie sodu wzrosło o ok. 18%, a potasu o ok. 52% [rys. 4b].

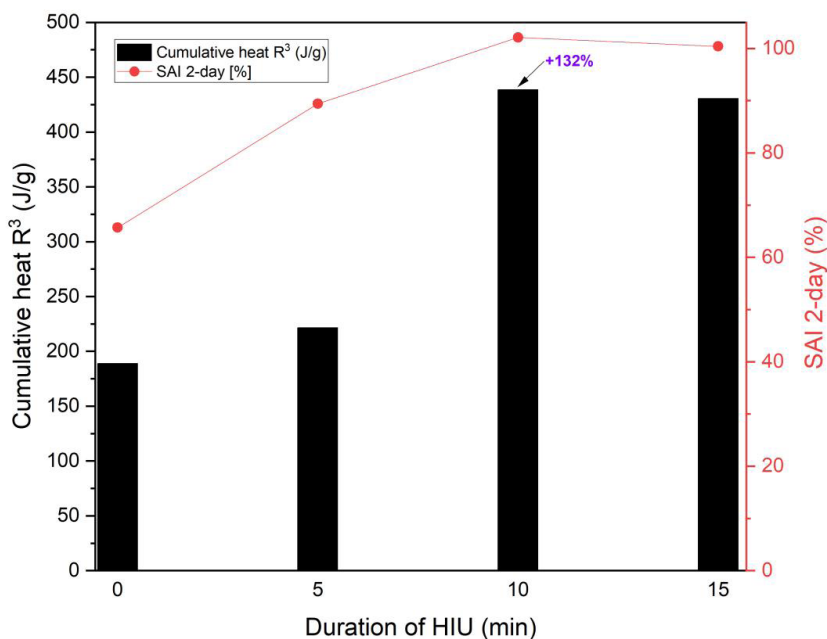
Osiągnięte po 10 min SWI stężenie jonów Ca^{2+} na poziomie 15,0 mmol/dm³ (600,2 ppm) oraz wartości oszacowane dla czasów 7–8 min SWI [12,8–13,8 mmol/dm³ / 514–554 ppm] należy odnieść bezpośrednio do specyfikacji badanego układu bezklinkierowego [iZW+ H_2O] (37). W zaczynach z cementu portlandzkiego gwałtowne rozpuszczanie alitu doprowadza stężenie Ca^{2+} w stanie silnego przesylenia do poziomu 25–40 mmol/dm³, a stan nasycenia względem portlandytu $Ca(OH)_2$ jest osiągany przy 20–22 mmol/dm³ (19, 23–24, 28). Jednakże w czystej zawieszynie samego żużla w wodzie, gdzie poziom bazowy bez sonikacji wynosi zaledwie 0,37 mmol/dm³ / 14,8 ppm, zmierzona wartość 12,8–15,0 mmol/dm³ jest ponad 5-krotnie wyższa od krytycznego progu przesylenia wymaganego do zapo-

that the R^3 test effectively differentiates the reactivity of industrial GBFS from different sources, confirming the suitability of this method for evaluating the effect of HIU. The 132 % increase in heat evolution indicates an acceleration of hydration kinetics induced by HIU rather than merely a dispersion effect.

3.3. ICP-OES analysis – ion release kinetics and alkalinity asymmetry

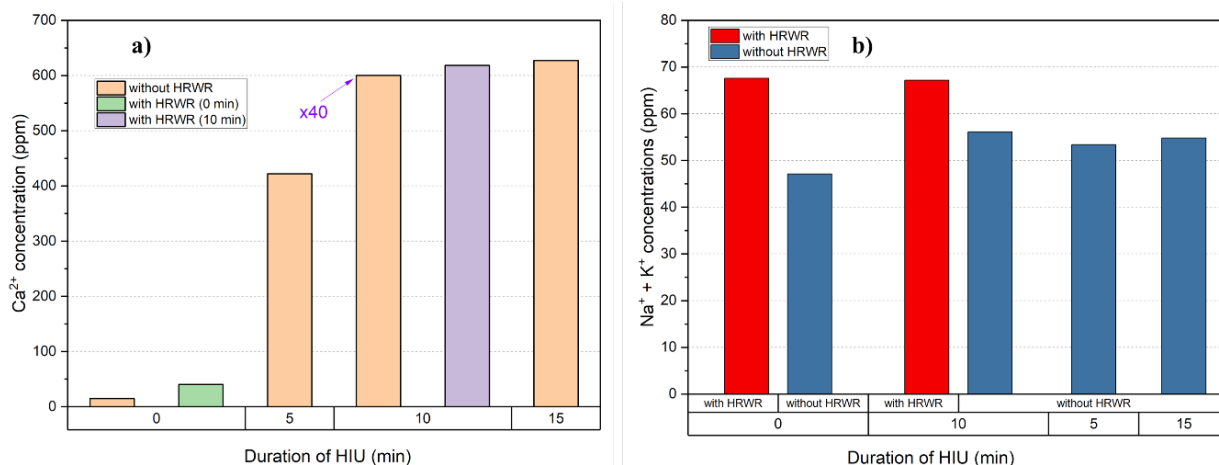
ICP-OES analysis of the filtrate obtained after sonication of iZW + H_2O suspensions revealed significant changes in the concentrations of elements in the solution [Fig. 4]. The most pronounced effect was observed for Ca^{2+} : its concentration increased from 14.8 ppm [without HIU, 0.37 mmol/dm³] to 422.1 ppm [10.5 mmol/dm³] after 5 min, 600.2 ppm after 10 min [15.0 mmol/dm³], and 627.3 ppm [15.7 mmol/dm³] after 15 min of HIU – corresponding to a forty-fold increase after 10 min [Fig. 4a]. The sodium concentration increased by approximately 18 %, whereas the potassium concentration increased by approximately 52 % [Fig. 4b].

The Ca^{2+} concentration of 15.0 mmol/dm³ [600.2 ppm] achieved after 10 min of HIU, as well as the values estimated for 7–8 min of HIU [12.8–13.8 mmol/dm³ / 514–554 ppm], should be directly related to the specific characteristics of the investigated clinker-free system [iZW + H_2O] (37). In Portland cement pastes, the rapid dissolution of alite increases the Ca^{2+} concentration under strongly supersaturated conditions to 25–40 mmol/dm³, while saturation with respect to portlandite [$Ca(OH)_2$] is reached at 20–22 mmol/dm³ (19, 23–24, 28). However, in a pure suspension of slag in water, where the baseline concentration without sonication is only 0.37 mmol/dm³ / 14.8 ppm, the measured value of 12.8–15.0 mmol/dm³ is more than five times higher than the critical supersaturation threshold required to initiate heterogeneous nucleation of the C-S-H phase [2–3 mmol/dm³, i.e. ~80–120 ppm] (23, 25, 29,



Rys. 3. Skumulowane ciepło wydzielone w teście R^3 [168 h, 40 °C] i SAI 2-dniowy w funkcji czasu SWI.

Fig. 3. Cumulative hydration heat R^3 [168 h, 40 °C] and 2-day SAI as a function of HIU time.



Rys. 4. Stężenie jonów Ca²⁺ i Na⁺+K⁺ w filtracie po SWI [ICP-OES]: (a) Ca²⁺ [ppm], (b) Na⁺+K⁺ [ppm].

Fig. 4. Concentrations of Ca²⁺ and Na⁺ + K⁺ ions in the filtrate after HIU [ICP-OES]: (a) Ca²⁺ [ppm], (b) Na⁺ + K⁺ [ppm].

czątkowania heterogenicznej nukleacji fazy C-S-H (2–3 mmol/dm³, tj. $\approx$ 80–120 ppm) (23, 25, 29, 46). Ponadto zjawisko kawitacji akustycznej wywołuje erozję powierzchniową i generuje lokalne mikro-strefy wysokiej energii, co obniża barierę potencjału nukleacji i umożliwia masową sononukleację nanoskalowych hydratów bezpośrednio na odsłoniętych defektach powierzchniowych ziaren żużla przy niższym stężeniu zbiorczym roztworu niż w warunkach statycznych (23, 25, 29).

Szczególnie istotna z perspektywy mechanistycznej jest analiza nieliniowości między uwalnianiem Ca²⁺ a reaktywnością R³ [dane ICP-OES zestawione z wynikami R³]. W przedziale 0–5 min SWI stężenie Ca wzrasta o +2752% [z 14,8 do 422,1 ppm – z 0,37 do 10,53 mmol/dm³], a R³ rośnie tylko o +17%. Natomiast w przedziale 5–10 min dodatkowy wzrost stężenia jonów wapnia o zaledwie +42% [422,1 $\rightarrow$ 600,2 ppm czyli 10,53 $\rightarrow$ 14,98 mmol/dm³] wywołuje wzrost R³ o +98% [222 $\rightarrow$ 439 J/g]. Efektywność reaktywna – rozumiana jako przyrost R³ na jednostkę dodatkowego Ca – jest w przedziale 5–10 min blisko 15× wyższa niż w przedziale 0–5 min. Obserwacja ta sugeruje istnienie progu dysocjacji wapnia [~420–510 ppm] koniecznego do wyzwolenia autokatalitycznej nukleacji C-S-H: poniżej progu dysocjacja przebiega intensywnie, lecz zarodki C-S-H nie powstają w wystarczającej ilości; powyżej progu nukleacja staje się samonapędzającą się kaskadą.

Zestawienie wzrostu stężeń Ca²⁺ i OH⁻ ujawnia istotną asymetrię. Stężenie Ca²⁺ wzrasta po 10 min SWI 40-krotnie [14,8 $\rightarrow$ 600,2 ppm; tj. 0,37 $\rightarrow$ 14,98 mmol/dm³], podczas gdy stężenie OH⁻ – wyliczone z mierzonych wartości pH [wzrost z 12,9 do 13,4] – rośnie jedynie 3,2-krotnie [z ok. 79,4 do 251,2 mmol/dm³]. Dysocjacja Ca²⁺ przebiega zatem blisko 12,8-krotnie szybciej niż wzrost zasadowości roztworu.

Asymetria ta dowodzi, że kawitacja inercyjna wywołuje intensywne niszczenie oraz erozję więzby szkła żużlowego, uwalniając do roztworu nie tylko kationy Ca²⁺, ale również jony krzemianowe oraz glinianowe. W środowisku silnie alkalicznym uwolnione jony krzemianowe i glinianowe natychmiast wchodzi w reakcje wstępnej polikondensacji i wytrącania, konsumując jony OH⁻

46). Moreover, acoustic cavitation induces surface erosion and generates localized high-energy microzones, thereby lowering the nucleation energy barrier and enabling extensive sononucleation of nanoscale hydrates directly at exposed surface defects of slag particles, at a lower bulk solution concentration than under static conditions (23, 25, 29).

Particularly important from a mechanistic perspective is the analysis of the non-linear relationship between Ca²⁺ release and R³ reactivity [ICP-OES data combined with the R³ results]. In the 0–5 min HIU interval, the Ca²⁺ concentration increases by +2752 % [from 14.8 to 422.1 ppm, i.e. from 0.37 to 10.53 mmol/dm³], whereas R³ increases by only +17%. In contrast, in the 5–10 min interval, an additional increase in the calcium ion concentration of only +42 % [422.1 $\rightarrow$ 600.2 ppm, i.e. 10.53 $\rightarrow$ 14.98 mmol/dm³] results in a +98 % increase in R³ [222 $\rightarrow$ 439 J/g]. The reactive efficiency [defined as the increase in R³ per unit increase in additional Ca] is therefore nearly 15 times higher in the 5–10 min interval than in the 0–5 min interval. This observation suggests the existence of a calcium dissociation threshold [~420–510 ppm] required to trigger autocatalytic C-S-H nucleation: below this threshold, dissociation proceeds intensively, but C-S-H nuclei do not form in sufficient quantities; above the threshold, nucleation becomes a self-sustaining cascade.

Comparison of the increases in Ca²⁺ and OH⁻ concentrations reveals a pronounced asymmetry. The Ca²⁺ concentration increases 40-fold after 10 min of HIU [14.8 $\rightarrow$ 600.2 ppm, i.e. 0.37 $\rightarrow$ 14.98 mmol/dm³], whereas the OH⁻ concentration, calculated from the measured pH values [increase from 12.9 to 13.4], increases only 3.2-fold [from approximately 79.4 to 251.2 mmol/dm³]. Thus, Ca²⁺ dissociation proceeds approximately 12.8 times faster than the increase in solution alkalinity.

This asymmetry proves that inertial cavitation causes intensive disruption and erosion of the slag glass network, releasing not only Ca²⁺ cations but also silicate and aluminate ions into the solution. In the highly alkaline environment, the released silicate and aluminate ions immediately undergo preliminary polycondensation and

i tworząc rozpuszczalne oligomery oraz wczesne prekursorzy fazy C-(A)-S-H. Ta wczesna konsumpcja jonów wodorotlenowych skutecznie buforuje wzrost pH roztworu, podczas gdy uwalniane jony Ca^{2+} pozostają w roztworze w stanie silnego przesycenia. Innymi słowy, SWI generuje jednocześnie źródła jonów strukturalnych Ca^{2+} oraz akceptory jonów wodorotlenowych, co stanowi termodynamiczny warunek stabilnej, krótkotrwałej nukleacji produktów hydratacji bez natychmiastowego wytrącenia jako $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mechanizm preferencyjnej konsumpcji jonów OH^- przez rozpuszczające się glinokrzemiany i tworzenie oligomerów żelowych jest zgodny z uznanymi modelami alkalicznej aktywacji szkła żużlowego (8), a także z obserwacjami wpływu sonikacji na wczesną chemię roztworu porowego i nukleację fazy C-S-H (29, 40).

Obecność HRWR w zawiesinie podniosła bazowe stężenie jonów wapniowych bez użycia SWI z 14,8 ppm do 40,3 ppm [$1,0 \text{ mmol/dm}^3$], co wynika z kompleksowania jonów wapniowych przez ujemnie naładowane grupy karboksylowe polimeru PCE i powstawania rozpuszczalnych klastrów Ca-PCE w fazie wodnej (35, 45). Po 10 min SWI w obecności HRWR stężenie jonów Ca^{2+} osiągnęło $15,4 \text{ mmol/dm}^3$ [$618,3 \text{ ppm}$] – wartość nieznacznie wyższą niż w układzie bez HRWR [$15,0 \text{ mmol/dm}^3$], co wskazuje na synergistyczne oddziaływanie polimeru PCE i kavitacji akustycznej na uwalnianie wapnia z więzby szkła żużlowego.

3.4. Wskaźnik aktywności wytrzymałościowej SAI

SAI obliczano jako stosunek f_c badanej zaprawy do f_c zaprawy referencyjnej wg ASTM C311. Bez SWI SAI dla iZW_H wyniósł jedynie 65,7% [2 d], 65,5% [7 d] i 70,2% [28 d] – wyraźnie poniżej progu 75% wymaganego przez ASTM C618. Już 5 min SWI podniosło SAI do 89,4%, 85,6% i 88,6% odpowiednio po 2, 7 i 28 dniach. Optimum 10 min SWI dało odpowiednio SAI = 102,1%, 96,5% i 99,2% – przekraczając wymaganie normowe i osiągając praktyczną równowagę z zaprawą referencyjną [rys. 5]. Zależność SAI oraz wytrzymałości f_c od czasu SWI wykazuje stabilizację po 10 minutach. Różnice we właściwościach mechanicznych i cieplnych pomiędzy 10 a 15 min SWI mieściły się w granicach niepewności pomiarowej [odchylenia standardowego] i nie wykazały istotności statystycznej [$p > 0,05$]. Wskazuje to, że 10 min SWI stanowi optymalny czas obróbki, po przekroczeniu którego dalsze nakłady energii nie przynoszą już istotnych korzyści reaktywnościowych.

3.5. Struktura porowatości – porozymetria rtęciowa i ilościowa korelacja z wytrzymałością

Wyniki MIP po 28 dniach pielęgnacji zestawiono w tabeli 2. Krzywe sumacyjne i różniczkowe rozkładu porów przedstawiono na rys. 6a i 6b.

Zaprawa iZW bez SWI miała największą porowatość całkowitą – 21,8%, przy czym udział porów kapilarnych $>1000 \text{ nm}$ wyniósł 8,2%. Już sama 10 min SWI bez HRWR zmniejszyła porowatość całkowitą do 16,8% [–23% względne], a udział porów $>1000 \text{ nm}$ o 46% – do 4,4%. Zawartość porów o wielkościach 10–100 nm pozostała praktycznie niezmienną [$11,6 \rightarrow 11,3\%$], co wskazuje, że efekt SWI polega przede wszystkim na wypełnieniu przestrzeni

precipitation reactions, consuming OH^- ions and forming soluble oligomers and early precursors of the C-(A)-S-H phase. This early consumption of hydroxyl ions effectively buffers the increase in the pH of the solution, while the released Ca^{2+} ions remain in solution under strongly supersaturated conditions. In other words, HIU simultaneously generates sources of structural Ca^{2+} ions and sinks for hydroxyl ions, providing a thermodynamic condition for stable, short-lived nucleation of hydration products without their immediate precipitation as $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The mechanism involving preferential consumption of OH^- ions by dissolving aluminosilicates and the formation of gel oligomers is consistent with established models of alkaline activation of slag glass (8), as well as with observations of the effects of sonication on the early chemistry of the pore solution and C-S-H phase nucleation (29, 40).

The presence of HRWR in the suspension increased the baseline calcium ion concentration without HIU from 14.8 ppm to 40.3 ppm [1.0 mmol/dm^3], which results from the complexation of calcium ions by the negatively charged carboxyl groups of the PCE polymer and the formation of soluble Ca-PCE clusters in the aqueous phase (35, 45). After 10 min of HIU in the presence of HRWR, the Ca^{2+} concentration reached 15.4 mmol/dm^3 [618.3 ppm], slightly higher than in the system without HRWR [15.0 mmol/dm^3], indicating a synergistic interaction between the PCE polymer and acoustic cavitation in promoting calcium release from the slag glassy network.

3.4. Strength Activity Index [SAI]

The SAI was calculated as the ratio of the f_c of the tested mortar to the f_c of the reference mortar according to ASTM C311. Without HIU, the SAI for iZW_H was only 65.7 % [2 d], 65.5 % [7 d], and 70.2 % [28 d], clearly below the 75% threshold required by ASTM C618. Even 5 min of HIU increased the SAI to 89.4 %, 85.6 %, and 88.6 % after 2, 7, and 28 days, respectively. The optimum treatment time of 10 min resulted in SAI values of 102.1 %, 96.5 %, and 99.2 %, respectively, exceeding the standard requirement and achieving practical equivalence with the reference mortar [Fig. 5]. The dependence of SAI and f_c on HIU treatment time shows stabilization after 10 min. Differences in mechanical and thermal properties between 10 and 15 min of HIU were within the measurement uncertainty [standard deviation] and were not statistically significant [$p > 0.05$]. This indicates that 10 min of HIU represents the optimum treatment time, beyond which further energy input does not provide significant additional benefits in terms of reactivity.

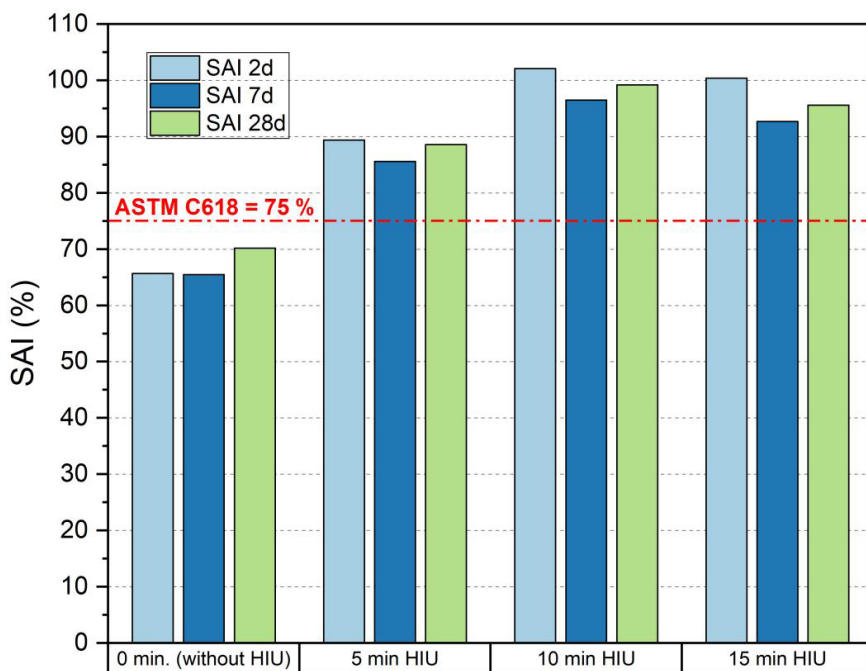
3.5. Pore structure – mercury intrusion porosimetry and quantitative correlation with strength

The MIP results after 28 days of curing are presented in Table 2. The cumulative and differential pore size distribution curves are shown in Figs. 6a and 6b.

The iZW mortar without HIU exhibited the highest total porosity, at 21.8 %, with the proportion of capillary pores $>1000 \text{ nm}$ accounting for 8.2 %. A 10 min HIU treatment without HRWR alone reduced the total porosity to 16.8 % [–23% relative], while the proportion of pores $>1000 \text{ nm}$ decreased by 46%, to 4.4 %. The content of pores

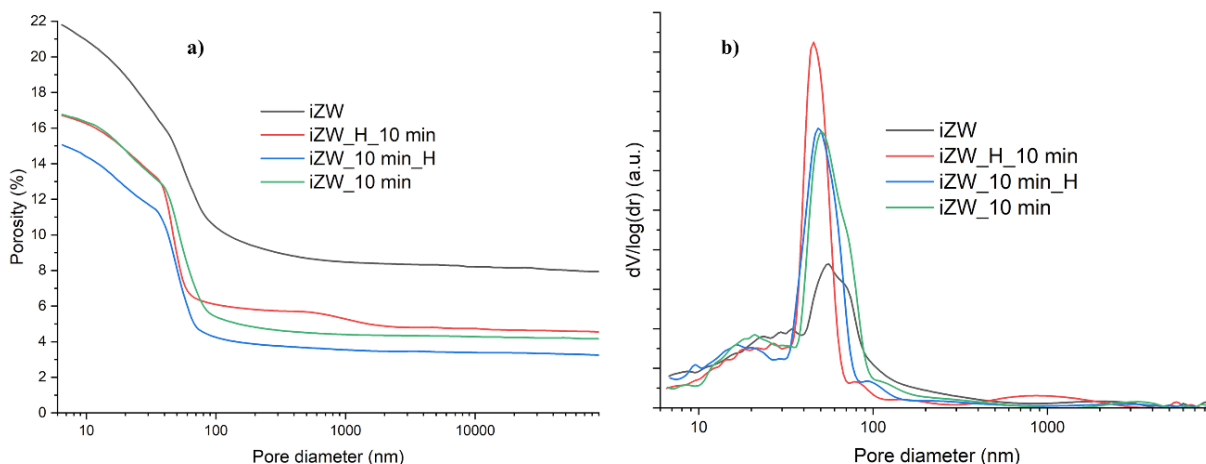
kapilarnej produktami hydratacji, a nie na modyfikacji samej struktury żelu. Należy podkreślić, że zawartość porów średnich 100–1000 nm również ulega ograniczeniu – z 2,0% dla próbki iZW do 0,6% dla próbki iZW_10 min_H – co wskazuje, że SWI z HRWR wyjątkowo skutecznie uszczelnia również pory kapilarne w pośrednim zakresie wielkości, odpowiedzialne za transport kapilarny wody.

Kombinacja SWI z HRWR dozowanym po sonikacji [iZW_10 min_H] przyniosła najlepszy efekt: porowatość całkowita 15,1% [–31% względem iZW], udział porów >1000 nm = 3,4% [–59%] i minimalny udział porów kapilarnych 100–1000 nm = 0,6%. Różniczkowy rozkład MIP dla iZW_H_10 min [HRWR przed SWI] wykazał ostrzejszy pik przy ~40–60 nm, co wskazuje na bardziej jednorodny rozkład porów żelowych, lecz przy nieznacznie wyższej porowatości całkowitej [16,7% vs 15,1%]. Krytyczna średnica porów zmniejszyła się o 55% [z 5,00 do 2,24 μm po



Rys. 5. Wskaźnik aktywności wytrzymałościowej SAI w funkcji czasu SWI i wieku próbek [zaprawa z iZW + HRWR]. Linia przerywana: wymaganie ASTM C618 [75%].

Fig. 5. Strength activity index [SAI] as a function of HIU and sample age [mortar made from iZW + HRWR]. Dotted line: ASTM C618 requirement (75%).



Rys. 6. Wyniki porozymetrii MIP po 28 dniach pielęgnacji: (a) krzywa kumulacyjna porowatości; (b) różniczkowy rozkład $dV/\log(dr)$.

Fig. 6. MIP porosimetry results after 28 days of conditioning: (a) cumulative porosity curve; (b) differential distribution of $dV/\log(dr)$.

Tablica 2 / Table 2

CHARAKTERYSTYKA POROWATOŚCI ZAPRAW PO 28 DNIACH PIELĘGNACJI – POROZYMETRIA RTĘCIOWA.

POROSITY CHARACTERIZATION AFTER 28 DAYS – MIP.

Próbka / Sample	Porowatość całkowita, Total porosity, %	10–100 nm, %	100–1000 nm, %	>1000 nm, %	Uwagi / Remarks
iZW	21,8	11,6	2,0	8,2	bez SWI, bez HRWR [odniesienie] / no HIU, no HRWR [reference]
iZW_10 min	16,8	11,3	1,1	4,4	10 min SWI, bez HRWR / 10 minutes of HIU, no HRWR
iZW_10 min_H	15,1	11,1	0,6	3,4	10 min SWI + HRWR po SWI / 10 minutes of HIU, next HRWR
iZW_H_10 min	16,7	10,6	1,4	4,7	HRWR przed SWI + 10 min SWI / 10 minutes of HIU, with HRWR

10 min SWI + HRWR], co jest istotnym wskaźnikiem uszczelnienia sieci kapilarnej.

Korelacja między stężeniem Ca^{2+} w filtracie a wskaźnikiem SAI 2-dniowym [$R^2 = 0,94$] przedstawiona jest na rys. 7. Nachylenie krzywej ulega wyraźnemu spłaszczeniu powyżej 400 ppm Ca^{2+} , co wskazuje, że korzyści z dalszego wydłużania sonikacji maleją w ujęciu SAI, mimo że stężenie jonów nadal rośnie. Próg ASTM C618, czyli $\text{SAI} = 75\%$, odpowiada ≈ 44 ppm Ca^{2+} i leży w obszarze między wartością bazową a minimalną skuteczną dawką SWI, co potwierdza duży naddatek bezpieczeństwa procesu. Korelacja między stężeniem Ca^{2+} a wskaźnikiem SAI 2-dniowym ma charakter logarytmiczny: $\text{SAI} = 8,99 \cdot \ln(\text{Ca}) + 40,90$, $R^2 = 0,94$ – co potwierdza wiodącą rolę dysocjacji Ca^{2+} w kształtowaniu reaktywności ZW aktywowanego SWI. Logarytmiczny charakter zależności odzwierciedla malejącą krańcową efektywność dalszego wzrostu stężenia Ca^{2+} : potencjał nukleacyjny, tj. gęstość dostępnych aktywnych miejsc nukleacji heterogenicznej, w odniesieniu do produktów hydratacji C-S-H osiąga nasycenie szybciej niż rośnie stężenie Ca^{2+} . Na podstawie równania regresji, wartość $\text{SAI} = 75\%$ odpowiada stężeniu $\text{Ca}^{2+} \approx 44$ ppm – wartości jedynie 3-krotnie wyższej od wartości bazowej wynoszącej 14,8 ppm, lecz blisko 10-krotnie niższej od stężenia osiągniętego już po 5 min SWI, czyli 422 ppm. Wynik ten dowodzi, że nawet krótkotrwała sonikacja z naddatkiem spełnia minimalne wymaganie normowe, a 10 min SWI dostarcza ponad dwukrotność Ca^{2+} niezbędnego do progu. Wysoki współczynnik determinacji $R^2 = 0,94$ sugeruje ponadto, że pomiar stężenia Ca^{2+} w filtracie zawiesiny ZW + H_2O może pełnić rolę szybkiego, nieinwazyjnego wskaźnika jakości aktywacji SWI – bez konieczności oczekiwania na wyniki badania wytrzymałości.

Korelacja między stężeniem jonów Ca^{2+} w filtracie a 2-dniowym wskaźnikiem SAI przedstawiona jest na rys. 7. Dla badanych punktów pomiarowych dopasowanie liniowe wykazuje współczynnik determinacji $R^2=0,993$, natomiast funkcja logarytmiczna $R^2 = 0,940$ [$\text{SAI} = 8,99 \cdot \ln(\text{Ca}^{2+}) + 40,90$]. Pomimo wyższej wartości R^2 dla prostoliniowej regresji, do opisu zależności przyjęto model logarytmiczny ze względu na jego uzasadnienie fizykochemiczne. Dopasowanie liniowe sugerowałoby nieograniczony wzrost wskaźnika SAI przy rosnącym stężeniu wapnia, co jest fizycznie niemożliwe. Model logarytmiczny poprawnie odzwierciedla gasnący charakter procesu i malejący przyrost krańcowy wczesnej wytrzymałości: po osiągnięciu stanu silnego przesycenia [$\text{Ca}^{2+} > 400\text{--}500$ ppm] potencjał nukleacyjny roztworu dąży do nasycenia, a czynnikiem kontrolującym kinetykę tworzenia fazy C-S-H staje się szybkość dyfuzji oraz wolna przestrzeń kapilarna.

4. Dyskusja

4.1. Mechanizm kawitacyjnej aktywacji ZW – czterostopniowa pętla sprzężenia zwrotnego

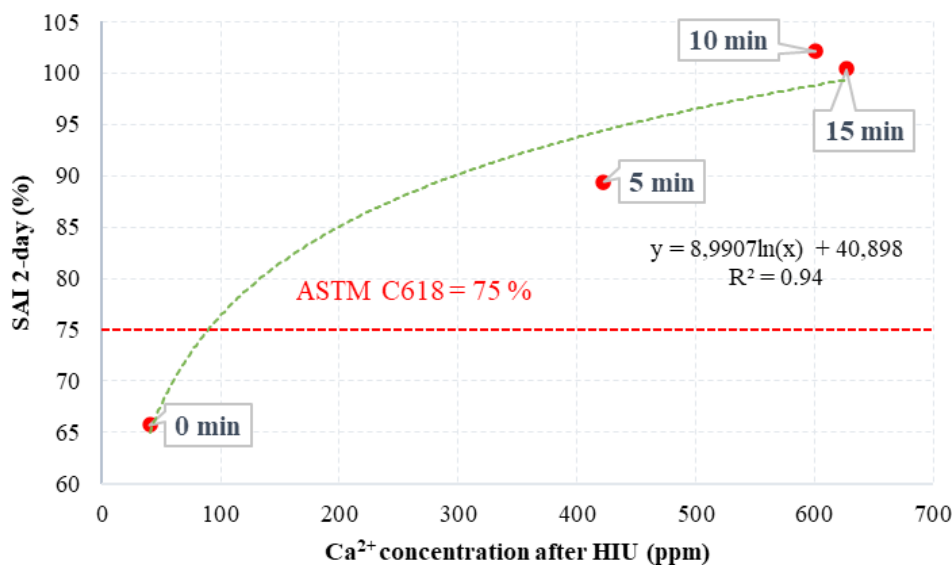
Zestawienie wyników z obu prac (36-37) pozwala opisać mechanizm aktywacji SWI składowanego ZW jako czterostopniowy łańcuch procesów tworzący pętlę dodatniego sprzężenia zwrot-

in the 10–100 nm range remained practically unchanged [11.6 → 11.3%], indicating that the effect of HIU primarily involves filling the capillary pore space with hydration products rather than modifying the gel structure itself. It should be emphasized that the content of intermediate-sized pores in the 100–1000 nm range was also reduced, from 2.0 % for the iZW sample to 0.6 % for the iZW_10 min_H sample, indicating that HIU in combination with HRWR is particularly effective in sealing capillary pores in the intermediate size range, which are responsible for capillary water transport.

The combination of HIU with HRWR added after sonication [iZW_10 min_H] produced the best overall effect: total porosity of 15.1% [–31% relative to iZW], a proportion of pores >1000 nm of 3.4% [–59%], and a minimum proportion of capillary pores in the 100–1000 nm range of 0.6%. The differential MIP pore size distribution for iZW_H_10 min [HRWR added before HIU] showed a sharper peak at ~40–60 nm, indicating a more homogeneous distribution of gel pores, but with a slightly higher total porosity [16.7% vs. 15.1%]. The critical pore diameter decreased by 55% [from 5.00 to 2.24 μm after 10 min of HIU + HRWR], representing a significant indicator of capillary network densification.

The correlation between the Ca^{2+} concentration in the filtrate and the 2-day SAI is presented in Fig. 7. The slope of the curve decreases markedly above 400 ppm Ca^{2+} , indicating that the benefits of further extending the sonication time decrease in terms of SAI, even though the ion concentration continues to increase. The ASTM C618 threshold, i.e. $\text{SAI} = 75\%$, corresponds to approximately 44 ppm Ca^{2+} and lies between the baseline value and the minimum effective HIU dose, confirming a substantial process safety margin. The correlation between Ca^{2+} concentration and the 2-day SAI follows a logarithmic relationship: $\text{SAI} = 8,99 \cdot \ln(\text{Ca}) + 40,90$, $R^2 = 0,94$, confirming the dominant role of Ca^{2+} dissociation in determining the reactivity of HIU-activated ZW. The logarithmic nature of the relationship reflects the decreasing marginal efficiency of further increases in Ca^{2+} concentration: the nucleation potential [i.e. the density of available active sites for heterogeneous nucleation] for C-S-H hydration products reaches saturation more rapidly than the Ca^{2+} concentration increases. Based on the regression equation, an SAI value of 75% corresponds to a Ca^{2+} concentration of approximately 44 ppm – only three times higher than the baseline value of 14.8 ppm, but nearly ten times lower than the concentration already achieved after 5 min of HIU [422 ppm]. This result demonstrates that even short-term sonication provides a substantial margin above the minimum standard requirement, while 10 min of HIU provides more than twice the Ca^{2+} concentration required to reach the threshold. The high coefficient of determination, $R^2 = 0,94$, further suggests that measurement of Ca^{2+} concentration in the ZW + H_2O suspension filtrate may serve as a rapid, non-destructive indicator of HIU activation quality, without the need to wait for strength test results.

The correlation between the Ca^{2+} concentration in the filtrate and the 2-day SAI is presented in Fig. 7. For the investigated measurement points, the linear fit yields a coefficient of determination of $R^2 = 0,993$, whereas the logarithmic function gives $R^2 = 0,940$ [$\text{SAI} =$



Rys. 7. Korelacja między stężeniem jonów Ca^{2+} w filtracie po SWI [pomiar ICP-OES] a 2-dniowym wskaźnikiem aktywności wytrzymałościowej SAI wg ASTM C311.

Fig. 7. Correlation between the concentration of Ca^{2+} ions in the filtrate after HIU [measured by ICP-OES] and the 2-day SAI according to ASTM C311.

nego. Opis ten jest możliwy dopiero dzięki komplementarnemu zestawieniu technik analitycznych: ICP-OES [kinetyka dysocjacji], R^3 [reaktywność], MIP [mikrostruktura] i kalorimetria izotermiczna [kinetyka hydratacji].

Etap I – sonofragmentacja i aktywacja powierzchni.

Asymetryczny rozpad pęcherzyków kawitacyjnych w pobliżu ciał stałych generuje mikrostrumienie ścinające uderzające w powierzchnię cząstek ZW z prędkością do kilkuset m/s (20). Towarzyszące im fale uderzeniowe powodują erozję powierzchniową, rozdrobnienie aglomeratów oraz odsłonięcie świeżych płaszczyzn szkła [D_{50} frakcji iZW zmniejsza się z 205 do 126 μm po 10 min SWI]. W konsekwencji pH zawiesiny wzrasta z 12,9 do 13,4 po 10 min SWI – powyżej wartości 12,6 inicjującej hydratację ZW (8).

Etap II – kawitacyjne wmywanie pierwiastków i próg nukleacji.

Bezpośrednim wynikiem etapu I jest wzrost R^3 o +132% [patrz punkt 3.2]. Jak wykazano w sekcji 3.2, po przekroczeniu progu stężenia Ca^{2+} ~420–510 ppm, efektywność reaktywna na jednostkę dodatkowego Ca^{2+} rośnie gwałtownie, uruchamiając autokatalityczny proces nukleacji heterogenicznej i wzrostu fazy C-S-H. Towarzysząca asymetria wzrostu stężenia Ca^{2+} [$\times 40$] wobec wzrostu stężenia jonów OH^- [$\times 3,2$] – omówiona w punkcie 3.3 – wskazuje, że jony krzemianowe i glinianowe uwolnione z więzby szkła ZW reagują z jonami OH^- , buforując pH i zapobiegając natychmiastowemu wytrąceniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mechanizm ten jest zbliżony z modelem Tonelli i in. (42), w którym etap konsumpcji OH^- przez formy Si/Al warunkuje przejście do fazy nukleacji produktów hydratacji.

Etap III – sonokrystalizacja C-S-H/C-A-S-H.

Po przekroczeniu progu Ca^{2+} ~510 ppm podwyższone stężenia jonów wapniowych, krzemianowych i glinianowych w środowisku silnie alkalicznym [$\text{pH} > 13$] tworzą warunki termodynamicznie

$8.99 \cdot \ln(\text{Ca}^{2+}) + 40.90$]. Despite the higher R^2 value obtained for the linear regression, the logarithmic model was adopted to describe the relationship because of its physicochemical justification. A linear fit would imply an unlimited increase in SAI with increasing calcium concentration, which is physically impossible. The logarithmic model correctly reflects the decay nature of the process and the decreasing marginal increase in early-age strength: after a state of strong supersaturation is reached [$\text{Ca}^{2+} > 400\text{--}500$ ppm], the nucleation potential of the solution approaches saturation, while the factors controlling the kinetics of C-S-H phase formation become diffusion rate and available capillary space.

4. Discussion

4.1. Mechanism of cavitation-assisted GBFS activation – a four-stage positive feedback loop

The combined results of both studies (36–37) allow the mechanism of activation of stockpiled GBFS by HIU to be described as a four-stage sequence of processes forming a positive feedback loop. This description is possible only through the complementary combination of analytical techniques: ICP-OES [dissociation kinetics], R^3 [reactivity], MIP [microstructure], and isothermal calorimetry [hydration kinetics].

Stage I – sonofragmentation and surface activation.

The asymmetric collapse of cavitation bubbles in the vicinity of solid surfaces generates high-velocity shear microjets impacting the surface of GBFS particles at velocities of up to several hundred m/s (20). The accompanying shock waves cause surface erosion, agglomerate fragmentation, and exposure of fresh glass surfaces [D_{50} of the iZW fraction decreases from 205 to 126 μm after 10 min of HIU]. Consequently, the pH of the suspension increases from

sprzyjające nukleacji fazy C-S-H. Fluktuacje stężeń wokół rozpadających się pęcherzyków kawitacyjnych inicjują tworzenie zarodków fazy C-S-H, które następnie pełnią rolę heterogenicznych miejsc nukleacji – efekt bezpośrednio analogiczny do opisanego przez Xu i in. (43) dla syntetycznych zarodków fazy C-S-H i potwierdzony przez Remus i in. (29) dla hydratacji C_3S .

Etap IV – zagęszczenie mikrostruktury.

Zarodki fazy C-S-H rosną i wypełniają pory kapilarne: udział porów >1000 nm spada z 8,2% do 3,4% [–59%], a porowatość całkowita o 31%, podczas gdy zawartość porów o rozmiarach 10–100 nm pozostaje niezmienną (37). Towarzyszące odpowietrzenie zawiesiny, kawitacyjne usunięcie zamkniętych pęcherzyków powietrza (25, 27), dodatkowo zmniejsza porowatość wykrywalną przez MIP, wzmacniając efekt opisany powyżej.

Na podstawie uzyskanych wyników można zaproponować czterostopniowy model dodatniego sprzężenia zwrotnego: sonofragmentacja (I) odsłania powierzchnie i podnosi pH $\rightarrow$ ługowanie wapnia (II) przekracza próg nukleacji $\rightarrow$ sonokrystalizacja (III) generuje nowe miejsca nukleacji $\rightarrow$ zagęszczenie (IV) modyfikuje chemię roztworu porowego, napędzając dalszą dysocjację ZW. Autokatalityczny charakter pętli tłumaczy skokowy wzrost R^3 między 5. a 10. minutą SWI. Istotne znaczenie poznawcze ma fakt, że opisana pętla sprzężenia zwrotnego może wyjaśnić także maksimum obserwowane po 10 min SWI: wyczerpanie reaktywnych powierzchni szkła ZW [etap I] ogranicza dopływ jonów [etap II], co zatrzymuje nukleację [etap III] i uniemożliwia dalsze zagęszczanie mikrostruktury [etap IV]. Czterostopniowy model może być bezpośrednio wykorzystany do projektowania reaktorów SWI: czas sonikacji powinien być tak dobrany, aby zapewnić przekroczenie progu Ca^{2+} ~ 420 –510 ppm, lecz nie przekraczać punktu wyczerpania reaktywnych powierzchni, ponieważ dalsze zużycie energii nie przynosi dodatkowych korzyści.

4.2. Wpływ prehydratacji i karbonatyzacji frakcji drobnej na efektywność aktywacji SWI

Obserwacja, że frakcja drobna fZW <63 μm wykazuje mniejszą podatność na aktywację SWI niż frakcja pośrednia iZW 125–250 μm , jest sprzeczna z intuicyjnym oczekiwaniem. To nieintuicyjne zjawisko jest charakterystyczne wyłącznie dla składowanego ZW – co wskazuje na degradację chemiczną powierzchni jako zasadniczą przyczynę, niezwiązaną z geometrią cząstek.

Frakcja drobna, ze względu na większą powierzchnię właściwą, jest bardziej podatna na prehydratację i karbonatyzację podczas składowania. Analiza XRD wykazała obecność refleksów kalcytu, wskazując na miejscową karbonatyzację powierzchni cząstek (42). Kalorymetria izotermiczna potwierdziła, że szybkość wydzielania ciepła dla zaczynów z fZW jest wyraźnie niższa niż dla iZW. Dyer i in. (12) dokumentują, że właściwości składowanego ZW różnią się od materiału świeżego przede wszystkim w zakresie charakterystyk powierzchniowych, z uprzywilejowaniem frakcji drobnych jako miejsc degradacji. Obserwację tę potwierdzają bezpośrednio krajowe badania przemysłowe ZW: Oleśków (18) wykazała metodą

12.9 to 13.4 after 10 min of HIU, exceeding the value of 12.6 that initiates GBFS hydration (8).

Stage II – cavitation-assisted leaching of elements and the nucleation threshold.

The direct result of Stage I is a +132 % increase in R^3 [see Section 3.2]. As demonstrated in Section 3.2, once the Ca^{2+} dissociation threshold of approximately 420–510 ppm is exceeded, the reactive efficiency per unit increase in additional Ca^{2+} rises sharply, triggering an autocatalytic process of heterogeneous nucleation and C-S-H phase growth. The accompanying asymmetry between the increase in Ca^{2+} concentration [$\times 40$] and the increase in OH^- concentration [$\times 3.2$], discussed in Section 3.3, indicates that silicate and aluminate ions released from the GBFS glass network react with OH^- ions, buffering the pH and preventing the immediate precipitation of $Ca(OH)_2$. This mechanism is consistent with the model proposed by Tonelli et al. (42), in which the consumption of OH^- by Si/Al species governs the transition to the nucleation stage of hydration products.

Stage III – sonocrystallization of C-S-H/C-A-S-H.

Once the Ca^{2+} threshold of approximately 510 ppm is exceeded, elevated concentrations of calcium, silicate, and aluminate ions in a highly alkaline environment [$pH > 13$] create thermodynamically favorable conditions for C-S-H phase nucleation. Concentration fluctuations around collapsing cavitation bubbles initiate the formation of C-S-H nuclei, which subsequently act as heterogeneous nucleation sites – an effect directly analogous to that described by Xu et al. (43) for synthetic C-S-H seeds and confirmed by Remus et al. (29) for C_3S hydration.

Stage IV – microstructure densification.

C-S-H nuclei grow and fill the capillary pores: the proportion of pores >1000 nm decreases from 8.2% to 3.4% [–59%], while total porosity decreases by 31%, whereas the content of pores in the 10–100 nm range remains unchanged (37). The accompanying deaeration of the suspension, together with the cavitation-assisted removal of entrapped air bubbles (25, 27), further reduces the porosity detected by MIP, enhancing the effect described above.

Based on the obtained results, a four-stage positive feedback model can be proposed: sonofragmentation [I] exposes fresh surfaces and increases the pH $\rightarrow$ calcium leaching [II] exceeds the nucleation threshold $\rightarrow$ sonocrystallization [III] generates new nucleation sites $\rightarrow$ densification [IV] modifies the pore solution chemistry, driving further GBFS dissociation. The autocatalytic nature of this loop explains the sharp increase in R^3 between 5 and 10 min of HIU. Of particular significance is the fact that the proposed feedback loop may also explain the maximum effect observed after 10 min of HIU: depletion of reactive ZW glass surfaces [Stage I] limits the supply of ions [Stage II], which arrests nucleation [Stage III] and prevents further microstructural densification [Stage IV]. The four-stage model can be directly applied to the design of HIU reactors: the sonication time should be selected to ensure that the

XRD obecność refleksów kalcytu wyłącznie we frakcji 0–10 µm, a obserwacje SEM ujawniły konglomeraty produktów hydratacji na powierzchniach ziaren przed separacją powietrzną. Podobne wnioski płyną z badań warunków mielenia: Bujak (16) zaobserwował, że w ZW zmielonym w młynie kulowym frakcja najdrobniejsza tworzy lokalne skupiska [reaglomeruje się], zmniejszając efektywną powierzchnię dostępną dla ługowania jonów. Łączny efekt dezaktywacji powierzchni i reaglomeracji tłumaczy, dlaczego frakcja drobna fZW składowanego ZW reaguje na SWI słabiej niż frakcja pośrednia, mimo większej powierzchni właściwej Blaine'a. Dezaktywacja powierzchni przez częściowo skarbonatyzowaną i uwodnioną powłokę ogranicza dostęp kawitacji do reaktywnej fazy szklistej i tym samym zmniejsza wydajność etapów I i II opisanej pętli sprzężenia zwrotnego.

Drugi mechanizm wynika z ograniczonej efektywności sonofragmentacji dla już drobnych cząstek. Frakcja iZW ulega znaczącemu rozdrobnieniu: D_{50} : 205 → 126 µm po 10 min SWI, natomiast cząstki fZW wykazują tendencję do reaglomeracji (8) w strefie kawitacyjnej przy granicy sonotrody. Reaglomeracja cząstek drobnych nasila się przy wyczerpaniu reaktywnych powierzchni i zmniejsza efektywną powierzchnię dostępną dla ługowania jonów. Wniosek praktyczny: przy aktywacji SWI składowanego ZW celowe jest stosowanie frakcji pośrednich, a nie uprzednie przesiewanie na frakcję drobną.

4.3. Optimum czasu SWI – koherencja wyników z niezależnych metod analitycznych

Trzy niezależne źródła danych – kalorimetria R^3 , badania wytrzymałościowe f_c oraz analiza ICP-OES – prowadzą do spójnego wniosku o osiągnięciu progu wysycenia i stabilizacji parametrów kompozytu po 10 minutach SWI [rys. 8] (36-37). Wartości uzyskane po 10 min SWI: $f_c = 24,1 \pm 0,9$ MPa; $R^3 = 439 \pm 3$ J/g; $Na^+ + K^+ = 56,2 \pm 1,8$ ppm oraz po 15 min SWI: $f_c = 23,7 \pm 0,7$ MPa; $R^3 = 431 \pm 3$ J/g; $Na^+ + K^+ = 54,8 \pm 1,6$ ppm posiadają nakładające się przedziały odchyłeń standardowych [$\pm SD$]. Analiza statystyczna testem t-Studenta potwierdza brak istotnych różnic [$p > 0,05$] pomiędzy tymi czasami obróbki. Zbieżność wyników z trzech niezależnych metod zmniejsza prawdopodobieństwo obecności artefaktów pomiarowych i dowodzi, że 10 minut SWI stanowi próg pełnego wysycenia potencjału reaktywnego żużla, a wydłużenie sonikacji do 15 minut nie przynosi już statystycznie istotnych zmian właściwości spoiwa.

Zjawiskami kontrproduktywnymi przy przedłużonej sonikacji są: (i) reaglomeracja cząstek drobnych w strefie kawitacyjnej, (ii) wytrącanie faz stałych po osiągnięciu progu przesylenia oraz (iii) w układach z HRWR – potencjalna degradacja łańcuchów PCE przez intensywną kawitację, udokumentowana przez Wang i in. (35). Optimum 10 min jest wynikiem równowagi między korzyściami kawitacji a narastającymi zjawiskami kontrproduktywnymi.

Ca^{2+} threshold of approximately 420–510 ppm is exceeded, but without reaching the point at which reactive surfaces are depleted, as further energy input would not provide additional benefits.

4.2. Effect of prehydration and carbonation of the fine fraction on the efficiency of HIU activation

The observation that the fine fraction, fZW <63 µm, exhibits a lower susceptibility to HIU activation than the intermediate fraction, iZW 125–250 µm, is contrary to expectations based on particle size. This counterintuitive behaviour is observed exclusively for stored ZW, indicating that chemical degradation of the particle surfaces, rather than particle geometry, is the primary factor responsible for the reduced reactivity.

Owing to its higher specific surface area, the fine fraction is more susceptible to prehydration and carbonation during storage. XRD analysis revealed the presence of calcite reflections, indicating local carbonation of the particle surfaces (42). Isothermal calorimetry further confirmed that the rate of heat evolution in pastes containing fZW is markedly lower than that observed for iZW. Dyer et al. (12) reported that the properties of stored ZW differ from those of fresh material primarily with respect to surface characteristics, with the fine fractions constituting preferential sites for degradation. This observation is directly supported by domestic industrial studies of ZW. Oleśków (18), using XRD analysis, identified calcite reflections exclusively in the 0–10 µm fraction, while SEM observations revealed agglomerates of hydration products on the grain surfaces prior to air separation. Similar conclusions were reported in studies on grinding conditions. Bujak (16) observed that, in ZW ground in a ball mill, the finest fraction forms local agglomerates [re-agglomerates], thereby reducing the effective surface area available for ion leaching.

The combined effects of surface deactivation and re-agglomeration explain why the fine fraction fZW of stored ZW exhibits a lower response to HIU than the intermediate fraction, despite its higher Blaine specific surface area. Deactivation of the particle surfaces by a partially carbonated and hydrated layer limits the access of cavitation to the reactive glassy phase, thereby reducing the efficiency of Stages I and II of the feedback loop described above.

A second mechanism is associated with the limited efficiency of sonofragmentation in particles that are already fine. The iZW fraction undergoes substantial size reduction, with D_{50} decreasing from 205 to 126 µm after 10 min of HIU, whereas fZW particles exhibit a tendency towards re-agglomeration (8) within the cavitation zone near the sonotrode. Re-agglomeration of fine particles becomes more pronounced as the reactive surface sites are depleted, further reducing the effective surface area available for ion leaching.

From a practical perspective, the results indicate that, in the HIU activation of stored ZW, the use of intermediate fractions is preferable to preliminary sieving aimed at isolating the fine fraction.

4.4. Synergia SWI i superplastyfikatora PCE – kolejność dozowania

Połączenie SWI z HRWR wykazuje działanie synergistyczne, przekraczające sumę efektów niezależnych: HRWR bez SWI poprawia f_c po 2 dniach o ~5%, SWI bez HRWR o 58%, natomiast kombinacja SWI+HRWR daje +64%. Synergia jest widoczna w konsystencji: iZW_10 min_H osiąga rozplływ 167 mm [REF = 173 mm], wobec 155 mm dla samego HRWR i 147 mm dla samej SWI.

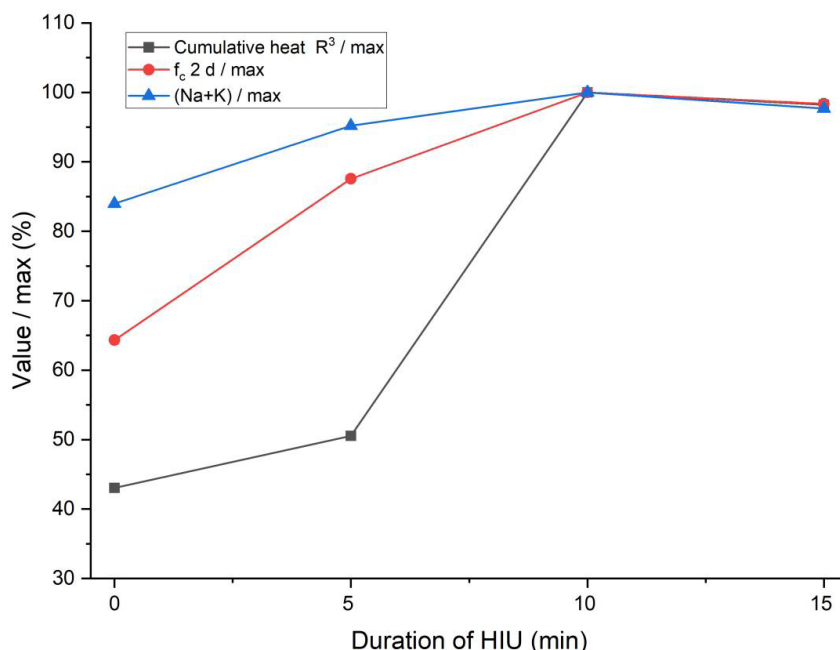
Porozymetria rtęciowa dokumentuje mechanizm synergii: iZW_10 min_H wykazuje najniższą porowatość całkowitą [15,1%] i minimalny udział porów kapilarnych [3,4%]. PCE dozowany po SWI adsorbuje się na świeżo eksponowanych, bogatych w Ca^{2+} powierzchniach reaktywnych ZW, zapobiegając reaglomeracji cząstek bez zakłócania procesu kawitacji. PCE dodany przed SWI może być częściowo desorbowany z powierzchni cząstek przez siły kawitacyjne, co osłabia jego efekt dyspersji – zgodnie z ustaleniami Wang i in. (35). Wniosek procesowy: HRWR należy dozować po zakończeniu SWI zaczynu.

4.5. Transfer efektu SWI z zaczynu do zaprawy oraz efektywność energetyczna

Zestawienie wyników z obu prac (36-37) pozwala po raz pierwszy ilościowo opisać skalowanie efektu SWI z zaczynu do zaprawy. Po 2 dniach przyrost f_c wynosi +132% w zaczynie i +58% w zaprawie, co daje współczynnik transferu $TC(2\text{ d}) = 44\%$. Wartość ta jest konsekwencją rozcieńczenia aktywowanej fazy zaczynu przez kruszywo [zaczyn stanowi ~40% objętości zaprawy].

Rozszerzenie analizy na wyniki 28-dniowe ujawnia istotną dynamikę współczynnika transferu. Przyrost $f_c(28\text{ d})$ wynosi +54% w zaczynie i +43,1% w zaprawie – wyznaczony jako iZW_10 min [45,5 MPa] względem iZW bez SWI bez HRWR [31,8 MPa; sekcja 3.1] – co daje $TC(28\text{ d}) = 43,1/54 \approx 80\%$. Współczynnik transferu wzrasta zatem blisko dwukrotnie między 2 a 28 dniem twardnienia – z 44% do 80%. Zjawisko to wskazuje, że efekt SWI dojrzewa proporcjonalnie szybciej w zaprawie niż w zaczynie.

Mechanistycznym wyjaśnieniem wzrostu współczynnika $TC(28\text{ d})$ do 80% jest postępująca reakcja połączona ze zmianami w strefie przejściowej piasek–zaczyn (ITZ). W wyniku tzw. efektu ściany na powierzchni neutralnych chemicznie ziaren piasku preferencyjnie krystalizuje wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$, tworząc lokalnie strefę o podwyższonej porowatości. Aktywowane metodą SWI jony krzemianowe i glinianowe oraz nanoskalowe zarodki C-(A)-S-H przenikają do roztworu porowego i reagują z nagromadzonym w ITZ portlandytem. Prowadzi to do reakcji pucolanowej in situ i wytrącania żelu C-(A)-S-H bezpośrednio w mikrospekaniach i porach kapilarnych strefy kontaktowej. Hipoteza ta znajduje bezpośrednie



Rys. 8. Zbieżność trzech znormalizowanych wskaźników aktywacji SWI [ciepło R^3 , f_c 2 d, stężenie Na+K] w funkcji czasu sonikacji. Wartości znormalizowane względem maksimum; maksimum po 10 min potwierdzone niezależnie przez wszystkie trzy metody.

Fig. 8. Convergence of three normalized HIU activation indices [R^3 heat, f_c 2 d, Na+K concentration] as a function of sonication time. Values normalized to the maximum; the maximum was reached after 10 min and was independently confirmed by all three methods.

4.3. Optimum sonication time – coherence of results from independent analytical methods

Three independent sources of data – R^3 calorimetry, compressive strength testing, f_c , and ICP-OES analysis – provide consistent evidence that the saturation threshold is reached and the composite parameters stabilise after 10 min of HIU [Fig. 8] (36–37). The values obtained after 10 min of HIU, $f_c = 24.1 \pm 0.9$ MPa, $R^3 = 439 \pm 3$ J/g, and $Na^+ + K^+ = 56.2 \pm 1.8$ ppm and after 15 min of HIU, $f_c = 23.7 \pm 0.7$ MPa, $R^3 = 431 \pm 3$ J/g, and $Na^+ + K^+ = 54.8 \pm 1.6$ ppm, show overlapping standard deviation intervals [$\pm SD$]. Statistical analysis using Student's t-test confirms that the differences between these treatment times are not statistically significant [$p > 0.05$]. The agreement between the results obtained using three independent methods decreases the possibility of measurement artefacts and provides evidence that 10 min of HIU represents the threshold for fully exploiting the reactive potential of the slag, while extending the sonication time to 15 min does not result in statistically significant further changes in binder properties.

The counterproductive phenomena associated with prolonged sonication include: (i) re-agglomeration of fine particles within the cavitation zone, (ii) precipitation of solids once the supersaturation threshold is reached, and (iii), in systems containing HRWR, potential degradation of PCE chains due to intensive cavitation, as documented by Wang et al. (35). The 10 min optimum results from a balance between the beneficial effects of cavitation and the progressively increasing contribution of these counterproductive phenomena.

potwierdzenie w badaniach mikroskopowych SEM/EDS zapraw poddanych działaniu ultradźwięków (24, 44), gdzie wykazano, że poddanie zaczynu sonikacji przed zmieszaniem z kruszywem wywołuje wyraźne zagęszczenie i ujednolicenie mikrostruktury ITZ oraz ograniczenie mikroporów na granicy fazy stałej–zaczynu.

Efekt zagęszczenia ITZ jest nieliniowy – mała poprawa mikrostruktury lokalnej generuje nieproporcjonalnie duży przyrost wytrzymałości globalnej zaprawy, co tłumaczy wzrost TC z wiekiem próbek. Obserwacja ta ma istotne znaczenie praktyczne: prognozowanie efektów SWI na podstawie badań zaczynów daje wynik konserwatywny [zaniżony] dla wytrzymałości długoterminowej, lecz jest poprawny przy ocenie krótkoterminowej. Z punktu widzenia praktyki normowej konserwatywny charakter oceny SWI na podstawie zaczynów jest właściwością pożądaną: projektant, stosując wyniki z badań zaczynów jako kryterium kwalifikacji SWI, uzyska co najmniej taką wytrzymałość jak przewidziana, a często wyższą – zwielokrotnioną przez efekt ITZ. Wartość $TC(28\text{ d}) = 80\%$, bliska jedności, oznacza również, że efekt SWI w pełni „dojrzewa” w zaprawie, a zatem nie zanika z wiekiem próbki – co eliminuje obawę o chwilowy i nietrwały charakter aktywacji kawitacyjnej. Istotną przewagą procesową SWI jest aktywacja in situ, eliminująca odrębną operację mielenia. Rekomendowana sekwencja technologiczna: (1) przygotowanie zawiesiny cement + iZW + woda; (2) SWI przez 10 min w reaktorze z chłodzeniem ($20\text{--}23^\circ\text{C}$); (3) dozowanie HRWR po SWI; (4) zmieszanie z kruszywem wg EN 196-1. Z punktu widzenia wdrożenia przemysłowego kluczowym wyzwaniem pozostaje równomierne rozkładanie aktywności kawitacyjnej w dużych reaktorach [sonoreaktorach]. Lisowski i Glinicki (22) oraz przeglądy tematyczne (23) wskazują, że geometria reaktora, położenie sonotrody i tryb pracy impulsowej są parametrami decydującymi o jednorodnym efekcie SWI w skali przemysłowej. Niniejsze badania, prowadzone w reaktorze z układem chłodzenia w obiegu zamkniętym, dostarczają danych kinetycznych niezbędnych do przyszłego projektowania takich układów.

5. Wnioski

1. Dziesięć minut SWI frakcji pośredniej ZW [$125\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$] prowadzi do wzrostu $f_c(2\text{ d})$ o 132 % w zaczynie i o 58 % w zaprawie [bez HRWR], z zachowaniem efektu po 28 dniach [+54% i +43%]. Kombinacja SWI z HRWR dozowanym po sonikacji podnosi SAI do 96–102%, przekraczając wymagania ASTM C618 i osiągając wytrzymałość statystycznie równoważną zaprawie ze 100% cementu portlandzkiego.
2. Analiza nieliniowości relacji pomiędzy stężeniem Ca^{2+} a ciepłem R^3 ujawnia przełomowy zakres stężeń $\text{Ca}^{2+} \approx 420\text{--}510\text{ ppm}$ / $10,5\text{--}12,8\text{ mmol/dm}^3$, osiągany w przedziale 5–8 min SWI. Poniżej tego zakresu dysocjacja jonowa przebiega intensywnie, lecz ciepło R^3 rośnie umiarkowanie [+17%]. Powyżej niego dodatkowy przyrost Ca^{2+} wywołuje skokowy wzrost R^3 o +98%, co może wiązać się z podwyższoną efektywnością nukleacji fazy C-S-H wyzwalanej przez SWI.

4.4. Synergy between HIU and the PCE superplasticizer – dosage sequence

The combination of HIU and HRWR exhibits a synergistic effect that exceeds the sum of their individual effects: HRWR without HIU increases f_c after 2 days by approximately 5 %, HIU without HRWR by 58 %, whereas the combination of HIU+HRWR results in a 64 % increase. The synergistic effect can be found in consistency: iZW_10 min_H achieves a flow diameter of 167 mm [REF = 173 mm], compared with 155 mm for HRWR alone and 147 mm for HIU alone.

Mercury intrusion porosimetry provides evidence for the mechanism underlying this synergy: iZW_10 min_H exhibits the lowest total porosity [15.1 %] and the smallest proportion of capillary pores [3.4 %]. PCE dosed after HIU is adsorbed onto freshly exposed, Ca^{2+} -rich reactive surfaces of ZW, thereby preventing particle reagglomeration without interfering with the cavitation process. PCE added before HIU may be partially desorbed from the particle surfaces by cavitation forces, thereby reducing its dispersing effect, in agreement with the findings of Wang et al. (35). Process implication: HRWR should be dosed after completion of HIU treatment of the paste.

4.5. Transfer of the HIU effect from paste to mortar and energy efficiency

Comparison of the results from both studies (36–37) makes it possible, for the first time, to quantitatively describe the scaling of the HIU effect from cement paste to mortar. After 2 days, the increase in f_c is +132 % for the paste and +58 % for the mortar, corresponding to a transfer coefficient of $TC(2\text{ d}) = 44\%$. This value results from dilution of the activated paste phase by the aggregate [the paste accounts for approximately 40 % of the mortar volume].

Extending the analysis to the 28-day results reveals a significant change in the transfer coefficient. The increase in $f_c(28\text{ d})$ is +54 % for the paste and +43.1 % for the mortar – determined as iZW_10 min [45.5 MPa] relative to iZW without HIU and without HRWR [31.8 MPa ; Section 3.1] – yielding $TC(28\text{ d}) = 43.1/54 \approx 80\%$. Thus, the transfer coefficient nearly doubles between 2 and 28 days of curing, increasing from 44 % to 80 %. This phenomenon indicates that the HIU effect develops proportionally faster in mortar than in paste.

A mechanistic explanation for the increase in $TC(28\text{ d})$ to 80 % is the ongoing reaction accompanied by changes in the sand–paste interfacial transition zone [ITZ]. As a result of the so-called wall effect, calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, preferentially crystallizes on the chemically inert surfaces of sand grains, locally forming a zone of increased porosity. Silicate and aluminate ions activated by the HIU treatment, together with nanoscale C-(A)-S-H nuclei, penetrate the pore solution and react with the portlandite accumulated in the ITZ. This leads to an in situ pozzolanic reaction and precipitation of C-(A)-S-H gel directly within microcracks and capillary pores of the interfacial zone. This hypothesis is directly supported by SEM/EDS microscopic studies of mortars subjected to ultrasonic treatment (24, 44), which demonstrated that sonication of the paste prior to

3. Asymetria wzrostu stężenia Ca^{2+} [$\times 40$] wobec wzrostu stężenia jonów OH^- [$\times 3,2$] dowodzi, że jony krzemianowe i glinianowe uwolnione z więzby szkła żużlowego reagują z OH^- we wczesnym okresie powodując wytrącanie hydratów, buforując pH roztworu. Mechanizm ten może stanowić wyjaśnienie stabilnej nukleacji fazy C-(A)-S-H w warunkach SWI bez natychmiastowego, niepożądanego wytrącania $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
4. Współczynnik transferu efektu SWI z zaczynu do zaprawy wzrasta z 44% po 2 dniach do 80% po 28 dniach. Dynamika tego wzrostu wskazuje na stopniowe zagęszczenie strefy ITZ przez SWI-aktywowany ZW jako mechanizm wzmacniający efekt SWI w zaprawie z wiekiem próbek. Prognozowanie efektów SWI na podstawie badań zaczynów jest konserwatywne dla wytrzymałości długoterminowej.
5. Czas 10 minut SWI stanowił w świetle uzyskanych wyników optymalny próg aktywacji: zapewnia osiągnięcie maksymalnej reaktywności R^3 i wytrzymałości wczesnej, podczas gdy wydłużenie obróbki do 15 minut prowadzi do wysycenia efektu i nie daje statystycznie istotnych zmian właściwości kompozytu [$p > 0,05$]. Frakcja drobna fZW $< 63 \mu\text{m}$ wykazuje niższą odpowiedź na SWI niż frakcja pośrednia iZW $125\text{--}250 \mu\text{m}$, co wynika z prehydratacji i karbonatyzacji powierzchni drobnych cząstek podczas składowania oraz ich tendencji do reaglomeracji. Do aktywacji SWI składowanego ZW zaleca się stosowanie frakcji pośrednich.

Literatura / References

1. B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* **41**, 1244-56 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
2. M.C.G. Juenger, R. Snellings, S.A. Bernal, Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights. *Cem. Concr. Res.* **122**, 257-73 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>
3. Z. Giergiczny, Fly ash and slag. *Cem. Concr. Res.* **124**, 105826 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
4. W. Matthes, A. Vollpracht, Y. Villagrán, S. Kamali-Bernard, D. Hooton, E. Gruyaert, M. Soutsos, N. De Belie, Ground granulated blast-furnace slag. In: N. De Belie, M. Soutsos, E. Gruyaert [eds.], *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials*, RILEM State-of-the-Art Reports, vol. 25, Springer, Cham, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70606-1_1
5. J. de Brito, R. Kurda, The past and future of sustainable concrete: a critical review and new strategies on cement-based materials. *J. Clean. Prod.* **281**, 123558 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123558>
6. J. Zou, Z. Liu, Q. Guo, Comprehensive utilisation of blast furnace slag. *Can. Metall. Q.* **63**, 927-34 (2024). <https://doi.org/10.1080/00084433.2023.2235147>
7. Y. Briki, M. Zajac, M.B. Haha, K. Scrivener, Factors affecting the reactivity of slag at early and late ages. *Cem. Concr. Res.* **150**, 106604 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106604>
8. S. Song, H.M. Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cem. Concr. Res.* **29**, 159-70 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00212-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00212-9)

mixing with the aggregate results in pronounced densification and homogenization of the ITZ microstructure, together with a reduction in microporosity at the solid phase–paste interface.

The densification effect in the ITZ is nonlinear: a small improvement in the local microstructure generates a disproportionately large increase in the global strength of the mortar, which explains the increase in TC with specimen age. This observation has important practical implications: prediction of HIU effects based on paste tests provides a conservative [underestimated] estimate of long-term strength, while remaining valid for short-term assessment. From the perspective of standards-based practice, the conservative nature of HIU assessment based on paste testing is a desirable property: when using paste-test results as a criterion for HIU qualification, the designer will achieve at least the strength predicted, and often a higher strength, amplified by the ITZ effect. A TC(28 d) value of 80 %, close to unity, also indicates that the HIU effect fully “matures” in mortar and therefore does not diminish with specimen age, eliminating concerns about the transient and non-durable nature of cavitation activation.

A significant process advantage of HIU is in situ activation, which eliminates a separate grinding operation. The recommended technological sequence is as follows: (1) preparation of a cement + iZW + water suspension; (2) HIU treatment for 10 min in a reactor equipped with cooling ($20\text{--}23^\circ\text{C}$); (3) addition of HRWR after HIU treatment; (4) mixing with aggregate according to EN 196-1. From the perspective of industrial implementation, the key challenge remains the uniform distribution of cavitation activity in large reactors [sonoreactors]. Lisowski and Glinicki (22), as well as thematic reviews (23), indicate that reactor geometry, sonotrode position, and pulsed operating mode are the parameters determining the uniformity of the HIU effect at industrial scale. The present study, conducted in a reactor equipped with a closed-loop cooling system, provides the kinetic data required for the future design of such systems.

5. Conclusions

1. Ten minutes of HIU treatment of the intermediate GGBFS fraction [$125\text{--}250 \mu\text{m}$] results in an increase in $f_c(2\text{ d})$ of 132 % in cement paste and 58 % in mortar [without HRWR], with the effect maintained after 28 days [+54 % and +43 %, respectively]. The combination of HIU with HRWR added after sonication increases the SAI to 96–102 %, exceeding the requirements of ASTM C618 and achieving a strength statistically equivalent to that of mortar containing 100 % Portland cement.
2. Analysis of the nonlinear relationship between Ca^{2+} concentration and R^3 heat reveals a critical Ca^{2+} concentration range of approximately 420–510 ppm / $10.5\text{--}12.8 \text{ mmol/dm}^3$, reached after 5–8 min of HIU treatment. Below this range, dissociation proceeds intensively, but R^3 heat increases only moderately [+17 %]. Above this range, a further increase in Ca^{2+} concentration induces a sharp 98 % increase in R^3 heat, which may be

9. W. Chen, H.J.H. Brouwers, The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *J. Mater. Sci.* **42**, 428-43 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2>
10. W. Chen, H.J.H. Brouwers, The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *J. Mater. Sci.* **42**, 444-64 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0874-1>
11. S. Adu-Amankwah, L. Black, L. Xianfeng, P. Hou, M. Zajac, Early age reaction of slag in composite cement: impact of sulphates and calcite. *Cement* **14**, 100085 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cement.2023.100085>
12. T.D. Dyer, M.J. McCarthy, L.J. Csetenyi, Potential of weathered blast furnace slag for use as an addition in concrete. *Mag. Concr. Res.* **73**, 240-51 (2021). <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00142>
13. 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**, 161-67 (2005). <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.4.161>
14. D.S. Fortsch, Wear impacts in slag grinding in various grinding technologies. *Conf. Rec. Cem. Ind. Tech. Conf.*, 177-91 (2005). <https://doi.org/10.1109/CITCON.2005.1516360>
15. S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, T.C. Alex, B.R. Kumar, S.K. Das, S.P. Mehrotra, Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of Portland slag cement. *Cem. Concr. Compos.* **30**, 679-85 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.05.005>
16. R. Bujak, Wpływ warunków mielenia na aktywność chemiczną granulowanego żużla wielkopieczowego. *Konferencja Dni Betonu 2021*, 583-95, 2021. <https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2021/Bujak.pdf>
17. M. Ostrowski, T. Baran, Z. Giergiczny, P. Miera, A. Janic, Wpływ aktywacji mechanicznej składników oraz stosunku w/c na wytrzymałość cementu hutniczego CEM III. *Cement Wapno Beton* **29**(4), 254-64 (2024). <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.4.1>
18. M. Oleśków, Wpływ uziarnienia granulowanego żużla wielkopieczowego na hydratację cementu hutniczego i jego właściwości. *Konferencja Dni Betonu 2018*, 651-64, 2018. <https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2018/oleskow.pdf>
19. E. Ganjian, A. Ehsani, T.J. Mason, M. Tyrer, Application of power ultrasound to cementitious materials: advances, issues and perspectives. *Mater. Des.* **160**, 503-13 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.043>
20. J.R.G. Sander, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, Sonocrystallization and sonofragmentation. *Ultrason. Sonochem.* **21**, 1908-15 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.005>
21. P. Lisowski, J.C. Colmenares, O. Mašek, W. Lisowski, D. Lisovyskiy, J. Grzonka, K. Kurzydłowski, Design and fabrication of TiO₂/lignocellulosic carbon materials: relevance of low-temperature sonocrystallization to photocatalysts performance. *ChemCatChem* **10**, 3469-80 (2018). <https://doi.org/10.1002/cctc.201800604>
22. P. Lisowski, M.A. Glinicki, Novel processing methods of low-clinker multicomponent cementitious materials – a review. *Appl. Sci.* **14**, 899 (2024). <https://doi.org/10.3390/app14020899>
23. P. Lisowski, Application of Power Ultrasound Treatment in the Preparation of Cement-Based Composites. *IPPT Reports on Fundamental Technological Research* 1/2026, 29-47, 2026. <https://doi.org/10.24423/9788365550682.ch2>
24. A. Ehsani, E. Ganjian, O. Haas, M. Tyrer, T.J. Mason, The positive effects of power ultrasound on Portland cement pastes and mortars; a study of chemical shrinkage and mechanical performance. *Cem.* associated with enhanced nucleation efficiency of the C-S-H phase induced by HIU.
3. The asymmetric increase in Ca²⁺ concentration [×40] compared with the increase in OH⁻ concentration [×3.2] demonstrates that silicate and aluminate ions released from the glassy slag network react with OH⁻ at an early stage, resulting in the precipitation of hydrates and buffering the pH of the solution. This mechanism may explain the stable nucleation of the C-(A)-S-H phase under HIU conditions without immediate, undesirable precipitation of Ca(OH)₂.
4. The transfer coefficient of the HIU effect from cement paste to mortar increases from 44% after 2 days to 80 % after 28 days. The dynamics of this increase indicate progressive densification of the ITZ by HIU-activated GGBFS as the mechanism responsible for the strengthening of the HIU effect in mortar with specimen age. Prediction of HIU effects based on cement paste testing is therefore conservative with respect to long-term strength.
5. Based on the presented results, HIU treatment time of 10 min represents the optimum activation threshold: it ensures maximum R³ reactivity and early-age strength, whereas extending the treatment to 15 min results in saturation of the effect and does not produce statistically significant changes in composite properties [p > 0.05]. The fine fGGBFS fraction <63 μm exhibits a lower response to HIU than the intermediate iGGBFS fraction of 125–250 μm, which is attributed to prehydration and surface carbonation of the fine particles during storage, as well as their tendency to reaggregate. For HIU activation of stored GGBFS, the use of intermediate fractions is therefore recommended.

- Concr. Compos. **137**, 104935 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104935>
25. R. Remus, C. Rößler, H.-M. Ludwig, Power ultrasound-assisted concrete production – workability, strength development, and durability. *ACI Symp. Pub.* **330** (2018). <https://doi.org/10.14359/51711246>
 26. G. Xiong, Y. Ren, X. Jia, Z. Fang, K. Sun, Q. Huang, C. Wang, S. Zhou, Understanding the influence of ultrasonic power on the hydration of cement paste. *J. Build. Eng.* **87**, 108996 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.108996>
 27. S. Peters, The influence of power ultrasound on setting and strength development of cement suspensions. PhD thesis, Bauhaus-Universität Weimar (2016). https://www.researchgate.net/publication/313613633_The_Influence_of_Power_Ultrasound_on_Setting_and_Strength_Development_of_Cement_Suspensions
 28. A. Ehsani, E. Ganjian, T.J. Mason, M. Tyrer, M. Bateman, Insights into the positive effects of power ultrasound on the pore solution of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Compos.* **125**, 104302 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104302>
 29. R. Remus, C. Rößler, S. Peters, T. Sowoidnich, H.M. Ludwig, Fundamental effects of using power ultrasound to accelerate C3S hydration. *Cem. Concr. Res.* **180**, 107514 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107514>
 30. E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J. Payá, J.M. Monzó, M.V. Borrachero, Structure of Portland cement pastes blended with sonicated silica fume. *J. Mater. Civ. Eng.* **24**, 1295-1304 (2012). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000502](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000502)
 31. D. Martínez-Velandia, J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars. *Adv. Cem. Res.* **23**, 23-31 (2015). <https://doi.org/10.1680/adcr.8.00027>
 32. A. Askarinejad, A.R. Pourkhorshidi, T. Parhizkar, Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan. *Ultrason. Sonochem.* **19**, 119-24 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2011.05.005>
 33. P. Lisowski, K. Bochenek, M. Osial, P. Denis, M. Gawlicki, M.A. Glinicki, Power ultrasound treatment for a sustainable production of diatomite-containing cement-based materials. *J. Build. Eng.* **118**, 114989 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.job.2025.114989>
 34. Z. Xu, Y. Ji, Z. Ma, S. Xu, J. Zhang, Z. Zhang, Q. Xue, Strengthening mechanism of ultrasonic action on mechanical properties of cement-based materials. *Constr. Build. Mater.* **362**, 129788 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129788>
 35. J. Wang, C. Zhang, J. Liao, X. Kong, Effect of power ultrasound treatment on cement hydration in the presence of polycarboxylate. *Constr. Build. Mater.* **458**, 139493 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139493>
 36. P. Lisowski, D. Jóźwiak-Niedźwiedzka, M. Osial, K. Bochenek, P. Denis, M.A. Glinicki, Power ultrasound-assisted enhancement of granulated blast furnace slag reactivity in cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **154**, 105781 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105781>
 37. P. Lisowski, M.A. Glinicki, Early strength development of blast furnace slag cement mortar using power ultrasound. *Constr. Build. Mater.* **530**, 146593 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2026.146593>
 38. P. Suraneni, J. Weiss, Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. *Cem. Concr. Compos.* **83**, 273-78 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.009>
 39. P. Suraneni, A. Hajibabae, S. Ramanathan, Y. Wang, J. Weiss, New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Compos.* **103**, 331-38 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.017>
 40. S. Blotevogel, A. Ehrenberg, L. Steger, L. Doussang, J. Kaknics, C. Patapy, M. Cyr, Ability of the R3 test to evaluate differences in early age reactivity of 16 industrial ground granulated blast furnace slags [GGBS]. *Cem. Concr. Res.* **130**, 105998 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105998>
 41. I. Koufany, A.G. De la Torre, C. Redondo-Soto, I. Santacruz, A. Cuesta, D. Gastaldi, F. Canonico, O. Mazanec, M.A.G. Aranda, General correlation between R3 test results and compressive strengths for five families of supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Compos.* **163**, 106166 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2025.106166>
 42. M. Tonelli, R. Camerini, P. Baglioni, F. Ridi, Activation of ground granulated blast-furnace slag with calcium hydroxide nanoparticles towards the consolidation of adobe. *Constr. Build. Mater.* **439**, 137285 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137285>
 43. C. Xu, H. Li, X. Yang, Effect and characterization of the nucleation C-S-H seed on the reactivity of granulated blast furnace slag powder. *Constr. Build. Mater.* **238**, 117726 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117726>
 44. G. Xiong, Y. Ren, Z. Fang, X. Jia, K. Sun, B. Guo, Q. Huang, C. Wang, S. Zhou, Understanding the cavitation effect of power ultrasound in cement paste. *Constr. Build. Mater.* **438**, 137089 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137089>
 45. T. Sowoidnich, M. Rachowski, C. Rößler, A. Anger, H.-M. Ludwig, Calcium complexation and cluster formation by carboxylate groups in polycarboxylate superplasticizers. *Cem. Concr. Res.* **68**, 191-201 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.016>