

# Cement i spoiwa specjalne zawierające klinkier siarczanoglinianowy

## 1. Wprowadzenie

Grupa cementów siarczanoglinianowych (CSA) obejmuje szereg spoiw różniących się składem fazowym klinkieru (rys. 1). Głównym składnikiem fazowym klinkieru siarczanoglinianowego (CSA) jest yelimit ( $C_4A_3\$$ ). Prace badawcze nad właściwościami i wykorzystaniem yelimitu w latach 50. i 60. XX w. prowadzili Ragozina i Klein [1,2]. Ponadto, Klein opatentował yelimit jako dodatek ekspansywny do cementów (tzw. kompleks Kleina) [1].

Cementy siarczanoglinianowe charakteryzują się bardzo krótkim początkiem czasu wiązania oraz bardzo szybkim przyrostem wytrzymałości wczesnych, nawet kilkugodzinnym. Co więcej, kompozyty cementowe z klinkierem CSA wykazują ograniczony skurcz, a nawet niewielką ekspansję. Właściwości cementów siarczanoglinianowych predestynują je do stosowania w produkcji zapraw i betonów naprawczych oraz wylewek i jastrychów bezskurczowych [1]. Istotny jest również aspekt ekologiczny stosowania cementów CSA. Emisja  $CO_2$  podczas produkcji tych cementów w odniesieniu do cementów portlandzkich jest znacznie niższa, co jest szczególnie istotne w kontekście zrównoważonego rozwoju [4÷6].

W wyniku przejęcia przez koncern Heidelberg Cement grupy Italcementi, jedyne europejskiego producenta klinkieru CSA, Górażdże Cement SA od 2017 r. w kooperacji z firmą Italcementi może zaoferować 4 produkty na bazie klinkieru siarczanoglinianowego:

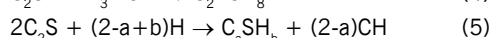
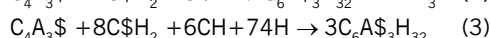
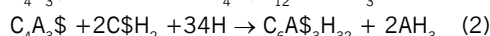
- AliPre (zmielony klinkier),
- AliCem (cement),
- AliFlash (cement „szybkospawny”),
- AliEasy (zaprawa naprawcza).

W niniejszym artykule przedstawiono właściwości oraz kierunki zastosowań cementów i produktów na bazie klinkieru wapniowo siarczanoglinianowego.

## 2. Właściwości klinkieru

### i cementu siarczanoglinianowego

Głównym składnikiem fazowym klinkieru siarczanoglinianowego (AliPre) jest yelimit ( $C_4A_3\$$ ) (tabela 1). Składnik ten w reakcji z wodą tworzy uwodniony monosulfanoglinian wapnia  $C_4A\$H_{12}$  (1), a w obecności siarczanu wapnia powstaje ettringit  $C_6A\$_3H_{32}$  i wodorotlenek glinu  $Al(OH)_3$  (2). Dodatkowo, w obecności wodorotlenku wapnia tworzy się tylko ettringit, wg reakcji (3). Powstawanie ettringitu odpowiada za szybki przyrost wytrzymałości wczesnej oraz ograniczenie skurczu, a przy stosunkowo wysokim dodatku gipsu, również za ekspansję. Z powstawaniem dużych



Rys. 2. Przebieg reakcji hydratacji cementu siarczanoglinianowego CSA [1,7]



Rys. 1. Podział cementów siarczanoglinianowych wg Odlera [3]

ilości ettringitu związane jest zjawisko „samoosuszania”, gdyż do wytworzenia ettringitu potrzebne są 32 cząsteczki wody. Klinkier siarczanoglinianowy (AliPre), jako drugi pod względem ilościowym składnik główny, zawiera belit  $C_2S$ . W wyniku hydratacji belitu powstaje głównie stratlingit  $C_2ASH_8$  (4), może również powstawać faza C-S-H oraz wodorotlenek wapnia  $Ca(OH)_2$  (5). Wytwarzany w procesie hydratacji belitu wodorotlenek wapnia  $Ca(OH)_2$  (5) przyspiesza proces reakcji yelimitu ( $C_4A_3\$$ ) z wodą. W związku z wolniejszym przebiegiem reakcji hydratacji belitu, wpływa on na rozwój wytrzymałości w późniejszych okresach twardnienia. Przebieg procesu hydratacji cementu CSA przedstawiono na rys. 2.

Tabela 1. Skład fazowy klinkieru siarczanoglinianowego AliPre w porównaniu do klinkieru portlandzkiego

Rodzaj klinkieru	Składnik [%]								
	$C_4A_3\$$ (Yelimit)	$C_3S$ (Alit)	$C_2S$ (Belit)	C\$ (Anhydryt)	$3C_2S \cdot 3CaF_2$ (Fluoroelestadit)	$C_3A$	$C_4AF$	MgO (Peryklaz)	$C_3MS_2$ (Merwinit)
CSA (AliPre)	64,9	-	10,4	2,6	9,4	-	1,2	4,9	0,8
Portlandzki	-	69,0	9,6	-	-	9,4	9,0	-	-

Skróty stosowane w chemii cementu: C – CaO, A –  $Al_2O_3$ , S –  $SiO_2$ , H –  $H_2O$ , \$ –  $SO_3$

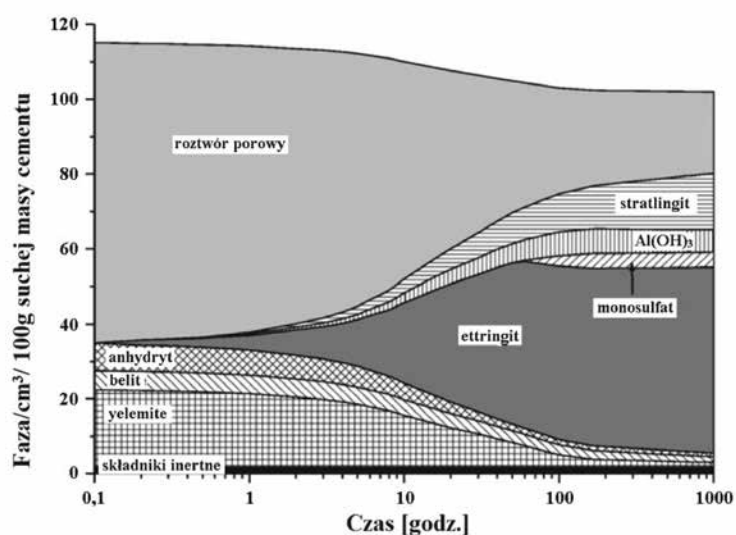
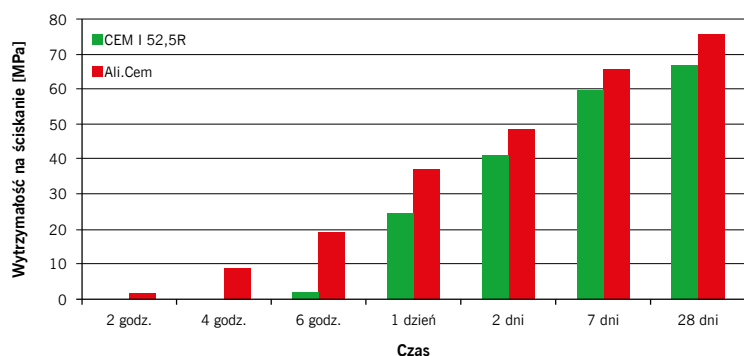


Tabela 2. Skład chemiczny cementu wapieniowo-siarczanoglinianowego AliCem i cementu portlandzkiego CEM I 52,5R

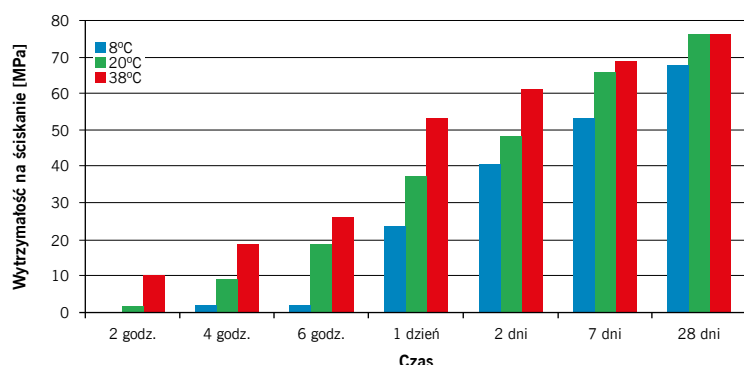
Rodzaj cementu	Składnik [%]								
	Strata prażenia	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
AliCem	0,46	6,88	34,18	0,99	39,94	0,70	14,33	<0,08	0,35
CEM I 52,5R	1,01	20,17	5,48	2,21	64,81	1,70	2,45	0,21	0,74

Tabela 3. Właściwości cementu siarczanoglinianowego AliCem

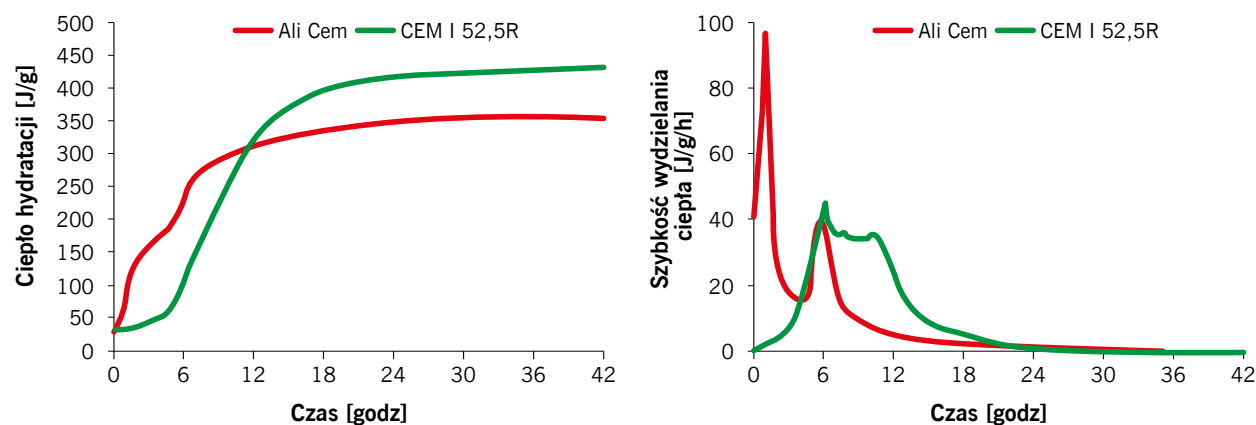
Właściwość	Jednostka	Cement AliCem	CEM I 52,5R
Stołość objętości, Le Chatelier	[mm]	1	1
Początek czasu wiązania	[min]	13	150
Koniec czasu wiązania		21	190
Wytrzymałość na ściskanie:	[MPa]		
– po 2 dniach		48,4	41,1
– po 28 dniach		76,0	66,9
Wodozgodność	[%]	31,0	32,8
Powierzchnia właściwa wg Blaine`a	[cm <sup>2</sup> /g]	5600	5050



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie cementu siarczanoglinianowego AliCem i cementu portlandzkiego CEM I 52,5R (w/c = 0,5)



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie cementu wapieniowo-siarczanoglinianowego AliCem w różnych temperaturach (w/c = 0,5)



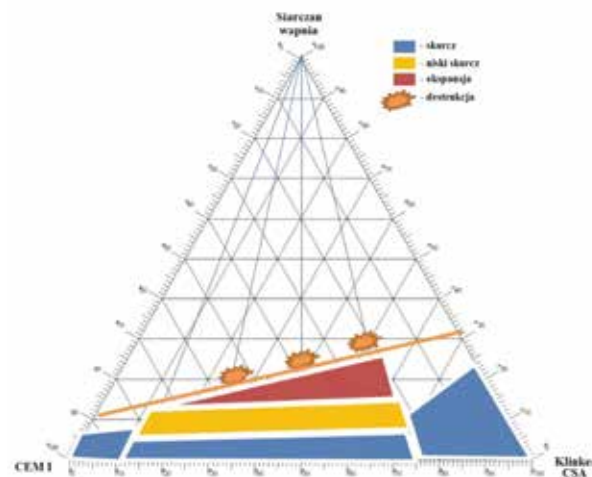
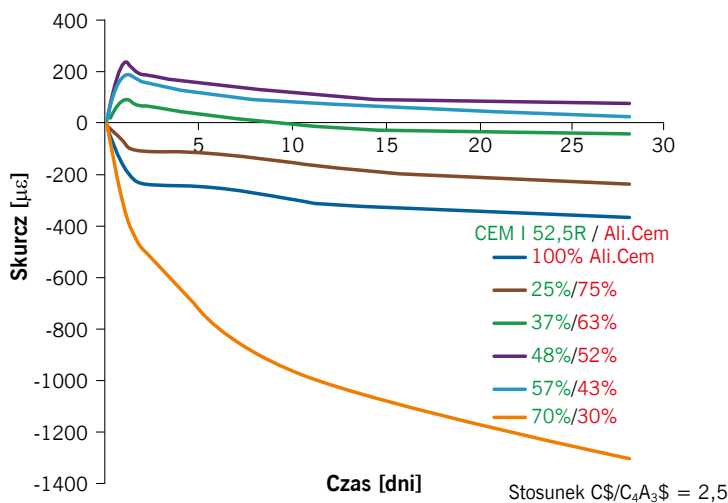
Rys. 5. Ciepło hydratacji i szybkość jego wydzielenia wg PN-EN 196-9

Cement wapieniowo-siarczanoglinianowy AliCem zawiera klinkier CSA i anhydryt w proporcji 4 do 1. Ilość siarczanu wapienia jest tak dobrana, aby odpowiadała stechiometrycznej ilości potrzebnej do całkowitego przereagowania yelemitu. Skład chemiczny cementu AliCem w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 52,5R przedstawiono w tabeli 2.

Właściwości cementu AliCem w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 52,5R przedstawiono w tabeli 3. Cement AliCem charakteryzuje się wysoką wytrzymałością wczesną (po 2 dniach), jak i normową (po 28 dniach – Cement AliCem nie jest objęty zakresem normy PN-EN 197-1 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”, w artykule termin „normowa”/”normowy” odnosi się do właściwości opisanych w normie PN-EN 197-1) oraz bardzo krótkim czasem początku (<15 min) i końca wiązania (< 30 min). Cechą wyróżniającą cement na bazie klinkieru CSA jest wysoka dynamika narastania bardzo wczesnych wytrzymałości (kilkugodzinnych) w porównaniu do cementów portlandzkich CEM I 52,5R (rys. 3). Wytrzymałości wczesne w obniżonych temperaturach cementu AliCem są także relatywnie wysokie (rys. 4). Właściwości te predestynują tego rodzaju cement do produkcji spoiw lub zapraw naprawczych szybkowiązających i szybkotwardniejących oraz betonów natryskowych.

Cement siarczanoglinianowy AliCem charakteryzuje się niższą sumaryczną ilością wydzielonego ciepła po 41 godz. niż cement portlandzki CEM I 52,5R. Wyróżnia się jednak znacznie szybszą dynamiką wydzielenia ciepła w początkowym okresie hydratacji (rys. 5). Jak wykazały przeprowadzone badania w pierwszych 6 godzinach powstająca ilość ciepła jest ponad 2-krotnie wyższa niż w przypadku cementu portlandzkiego CEM I 52,5R Extra.

Cement AliCem charakteryzuje się znacznie niższym skurczem w porównaniu do cementu port-



landzkiego CEM I 52,5R (rys. 6). Spoiwa otrzymane poprzez zmieszanie cementu AliCem z cementem portlandzkim CEM I pozwalają uzyskać kompozyty (zaczyny, zaprawy i betony) bezskurczowe lub wykazujące niewielką ekspansję. Na rys. 7 przedstawiono obszary zalecanych składów spoiw z klinkieru CSA (AliPre), cementu portlandzkiego CEM I i siarczanu wapnia ze względu na zmiany objętościowe zaczynu (skurcz/ekspansja).

na etapie, w którym matryca cementowa nie ma zdolności do odkształceń (jest już stwardniała), tzw. wtórne powstawanie ettringitu, następuje jej stopniowa destrukcja. W kompozytach z cementu siarczanoglinianowego ettringit powstaje w wyniku reakcji yelemitu ( $C_4A_3S$ ) i zachodzi we wczesnej fazie hydratacji. Dodatkowo, brak obecności glinianu trójwapniowego  $C_3A$  i innych źródeł glinu powoduje, że w okresie późniejszym nie powstaje „wtórny” ettringit. Skutkuje to wyższą odpornością na agre-

Rys. 6. Skurcz spoiw z cementu wapniowosiarczanoglinianowego AliCem i cementu portlandzkiego CEM I 52,5R [8] (z lewej)  
Rys. 7. Zalecane obszary składów ze względu na zmiany objętościowe spoiw w układzie klinkier CSA/ cement portlandzki CEM I/ siarczan wapnia [8] – powyżej

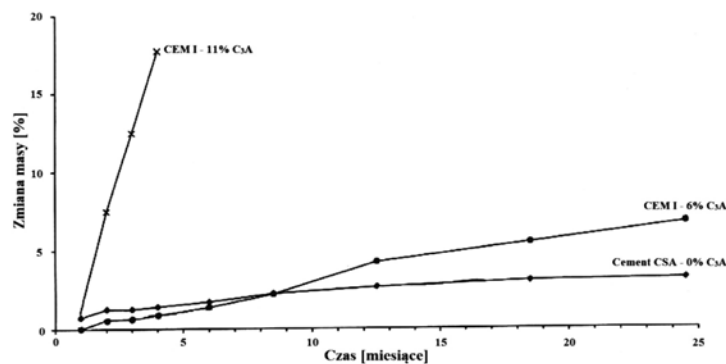
### 3. Właściwości cementu szybkosprawnego AliFlash i zaprawy naprawczej AliEasy

Produkt AliFlash to cement szybkosprawny produkowany na bazie klinkieru AliPre z dodatkiem siarczanu wapnia oraz domieszki przyspieszającej. Natomiast produkt AliEasy jest zaprawą naprawczą produkowaną w oparciu o cement szybkosprawny AliFlash i kruszywo drobne, frakcji  $0 \div 0,6$  mm. Cechą charakterystyczną cementu AliFlash i zaprawy AliEasy są bardzo krótki czas początku i końca wiązania oraz szybki przyrost wytrzymałości wczesnych (kilkugodzinnych), odpowiednio 10,0 MPa i 4,3 MPa po 30 minutach dla AliFlash i AliEasy (tabela 4).

Tabela 4. Właściwości produktów AliFlash i AliEasy

Właściwość	Jednostka	AliFlash	AliEasy
Początek czasu wiązania*	[min:sek]	2:30	1:56
Koniec czasu wiązania*		2:55	3:13
Wytrzymałość na ściskanie:	[MPa]		
– po 30 minutach		10,0	4,3
– po 24 godzinach		19,0	–
– po 28 dniach		61,0	54,9

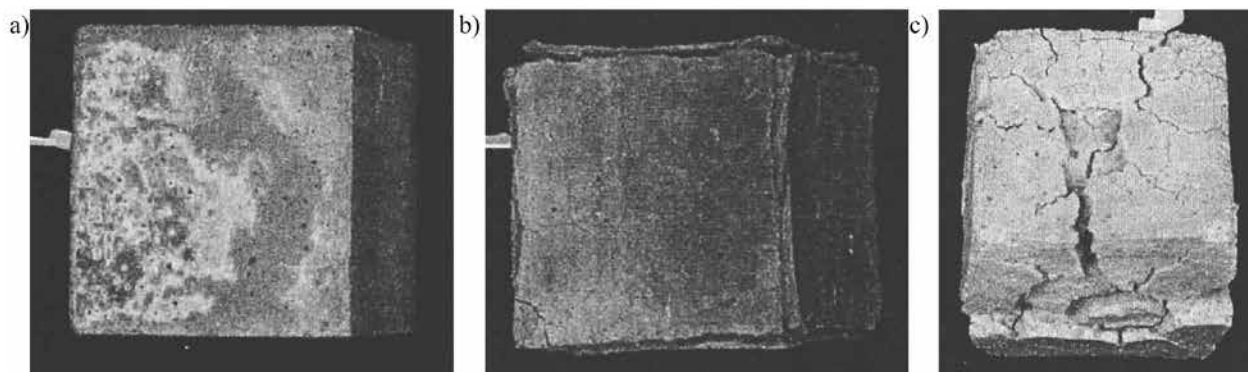
\* - wodozadržność 30%



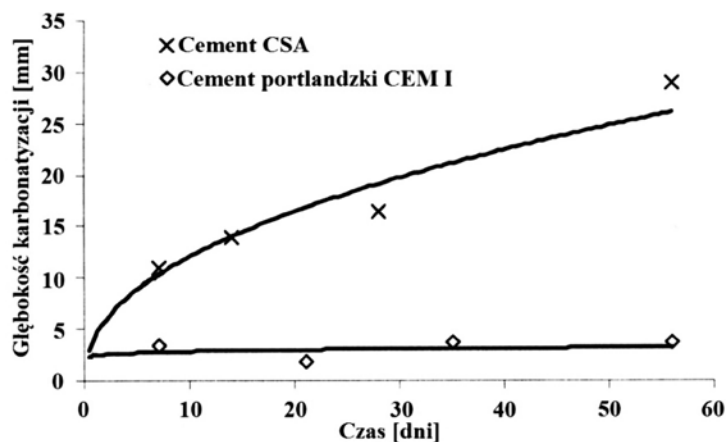
Rys. 8. Zmiana masy zapraw wykonanych z cementów portlandzkich CEM I o różnej zawartości  $C_3A$  oraz cementu siarczanoglinianowego CSA przechowywanych w 10% roztworze  $Na_2SO_4$  [5]

### 4. Trwałość kompozytów z cementem siarczanoglinianowym

Czynnikami decydującym o odporności na agresję siarczanową kompozytów z cementu portlandzkiego CEM I jest zawartość w klinkierze portlandzkim glinianu trójwapniowego  $C_3A$ , który wchodząc w reakcję z jonami siarczanowymi tworzy ettringit. Powoduje to wzrost objętości, a gdy zachodzi



Rys. 9. Zaprawy cementowe po 3 latach przechowywania w 10% roztworze  $Na_2SO_3$  wykonane z: a) cementu CSA, b) cementu portlandzkiego CEM I o zawartości  $C_3A = 6\%$ , c) cementu portlandzkiego CEM I o zawartości  $C_3A = 11\%$  [9]



Rys. 10. Głębokość karbonatyzacji betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I i cementu siarczanoglinianowego (cement = 350 kg/m<sup>3</sup>, w/c = 0,56) [11]

sję siarczanową matrycy cementowej z cementów siarczanoglinianowych CSA [1, 9]. Opublikowane wyniki badań [9] wykazały, że zmiana masy zaprawy z cementem CSA wywołana działaniem jonów siarczanowych (10% roztwór Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) była 2-krotnie niższa niż w przypadku zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I o zawartości C<sub>3</sub>A na poziomie 6% (rys. 8), a zaprawy wykonane z cementu portlandzkiego CEM I o zawartości C<sub>3</sub>A wynoszącej 11% uległy destrukcji w trakcie badania (rys. 8 i 9). Trwałość betonu zbrojonego zależy w znacznym stopniu od możliwości długotrwałej pasywacji stali zbrojeniowej przez otulinę zbrojenia. Wpływ na to mają następujące czynniki materiałowe:

- początkowy odczyn pH roztworu porowego w betonie
- możliwość buforowania czynników wpływających na obniżenie pH, np. proces karbonatyzacji
- szczelność i grubość otuliny – blokowanie wnikańia szkodliwych czynników (głównie jonów chlorkowych Cl<sup>-</sup>).

Początkowy odczyn pH roztworu porowego w zaprawach wykonanych z cementu CSA wynosi pH < 11,5 wg [10], w przypadku cementów portlandzkich CEM I jest wyższy pH > 12,5. Niższy odczyn pH przyczynia się do szybszego postępu karbonatyzacji matrycy z cementu CSA (rys. 10). Korzystne warunki pasywacji stali zbrojeniowej w betonie z cementu CSA pozwala zapewnić dodatek cementu portlandzkiego CEM I w ilości 15% [10]. Szybkość karbonatyzacji kompozytów na bazie cementu siarczanoglinianowego zależy od współczynnika woda/cement. Wyniki badań zapre-

zentowanych w pracach [13÷15] oraz doświadczenia realizacyjne [16] wykazały, że zapewniona jest pasywacja stali zbrojeniowej w betonie wykonanym z cementów siarczanoglinianowych. Wynika to częściowo z faktu, iż matryca cementowa jest bardzo szczelna (rys. 11), a większość porów ma zazwyczaj średnicę poniżej 25 nm [13] i tylko niewielka część większych porów tworzy połączone ze sobą pory kapilarne [14].

Niższa alkaliczność roztworu porowego w zaczynach wykonanych z cementu CSA jest natomiast korzystna z punktu widzenia zapobiegania reakcji alkalia-krzemionka [17,18].

Betony z cementów na bazie klinkieru siarczanoglinianowego wykazują także bardzo dobrą odporność na agresję wywołaną działaniem jonów chlorkowych. Badania rur betonowych wykonanych w Chinach z cementów CSA [19] potwierdziły, że betony cechują się bardzo dobrą odpornością na działanie roztworów soli zawartych w wodzie morskiej oraz, co jest szczególnie istotne, zapewniają odpowiednią ochronę stali zbrojeniowej. Zbrojenie tych rur po 16 latach eksploatacji w warunkach wpływów morskich nie wykazało śladów korozji, a matryca cementowa cechowała się szczelną i zwartą strukturą. Jedynie w cienkiej powierzchniowej warstwie (0,6÷0,8 mm) stwierdzono ślady wymywania produktów hydratacji.

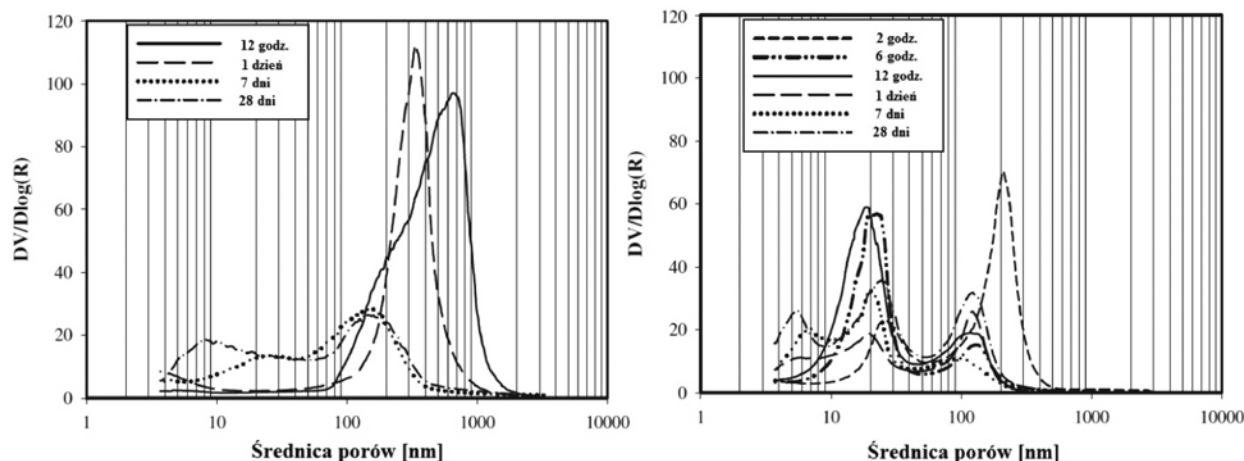
### 5. Przykłady zastosowań cementów i spoiw z klinkierem siarczanoglinianowym

W Europie istnieje szereg przykładów aplikacji produktów z klinkieru siarczanoglinianowego (CSA), głównie w pracach naprawczych i remontowych. Cementy i spoiwa zawierające w składzie klinkier CSA mogą być także z powodzeniem stosowane do stabilizacji i osuszenia gruntów i osadów.

Cement AliGem został wykorzystany do wykonania betonu bezskurczowego o bardzo szybkim przyroście wytrzymałości wczesnej na potrzeby remontu betonowej drogi technicznej na terenie lotniska w Zurichu (rys. 12). Beton wykonany z zastosowaniem cementu CSA uzyskał po 5 godz. wytrzymałość na ściskanie  $f_{cm} > 20$ MPa.

W 2016 r. we Francji osady morskie zostały osuszone przy wykorzystaniu cementu szybkospawnego AliFlash, których następnie użyto do stabilizacji gruntu pod fundament hotelu (rys. 13). Dodatkową zaletą tego rodzaju spoiw jest ich zdolność do immobilizacji szkodliwych substancji

Rys. 11. Porowatość zaczynów cementowych o w/c = 0,5 wykonanych z: a) cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-L 42,5R, b) cementu CSA [13]







Rys. 12. Betonowanie na drodze dojazdowej na lotnisku w Zurychu

(np. metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych) zawartych w gruntach czy osadach [8].

Z uwagi na opisane właściwości klinkieru CSA spoiwa z jego udziałem są z powodzeniem wykorzystywane w produkcji zapraw naprawczych, zapraw do spoinowania oraz jastrychów. W zależności od rodzaju i proporcji użytych składników można uzyskać wysokie wytrzymałości w bardzo krótkim czasie ( $f_{cm}=5$  MPa po 30 minutach) i znikomy skurcz (0,12 mm/m) – rys. 14.

## 7. Podsumowanie

Klinkier siarczanogliniany (CSA) charakteryzuje się zupełnie odmiennym składem chemicznym i fazowym niż klinkier portlandzki. Konsekwencją tego faktu jest inny przebieg hydratacji spoiw z jego udziałem. W efekcie możliwe jest otrzymanie innowacyjnych cementów o właściwościach, które w przypadku powszechnie stosowanych cementów portlandzkich są nieosiągalne. Stosowanie cementów zawierających klinkier siar-

Rys. 13. Stabilizacja osadów naniesionych przez morze we Francji w 2016 [8]



## 6. Aspekty środowiskowe

Cementy i wyroby wyprodukowane w oparciu o klinkier siarczanogliniany wpisują się w strategię zrównoważonego rozwoju. Temperatura wypału klinkieru siarczanoglinianowego wynosi około 1250°C [1], w przypadku klinkieru portlandzkiego ok. 1450°C [20]. Również proces przemiatu tego rodzaju klinkieru jest mniej energochłonny, co przekłada się na zmniejszenie zapotrzebowania na energię cieplną i elektryczną (tabela 5). Do wyprodukowania jednej tony klinkieru siarczanoglinianowego AliPre wykorzystuje się ok. 600 kg surowców pochodzących z recyklingu, a do produkcji cementu AliCem ok. 475 kg [4]. Zarówno produkcja klinkieru AliPre, jak i cementu AliCem charakteryzuje się niższą emisją CO<sub>2</sub> niż produkcja cementu portlandzkiego CEM I oraz cementu glinowego (rys. 15 – na stronie 64).

Tabela 5. Porównanie ilości energii cieplnej i elektrycznej potrzebnej do wyprodukowania 1t klinkieru cementu siarczanoglinianowego CSA oraz klinkieru portlandzkiego

	Klinkier CSA	Klinkier portlandzki
Zapotrzebowanie na energię cieplną [21]	3,305 GJ/t	3,845 GJ/t
Zapotrzebowanie na energię elektryczną [10]	20÷30 kWh/t	45÷50 kWh/t

czanogliniany (CSA) pozwala na otrzymanie spoiw, zapraw lub betonów charakteryzujących się:

- bardzo szybkim czasem wiązania
- błyskawicznym przyrostem wytrzymałości
- znikomym skurczem
- wysoką wytrzymałością końcową.

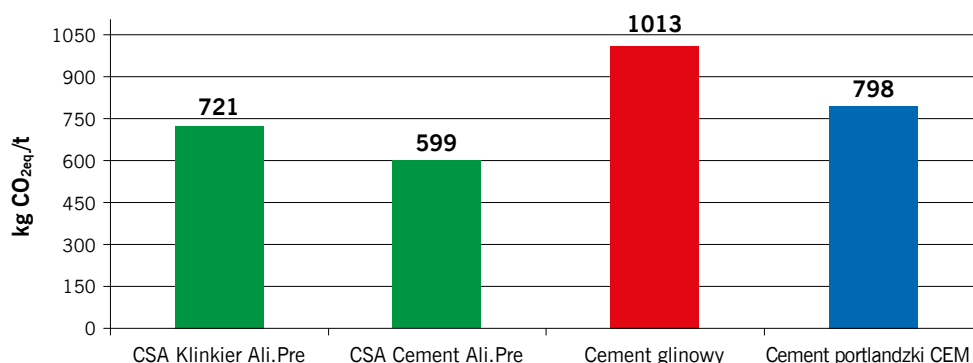
Wymienione właściwości umożliwiają zastosowanie produktów z klinkierem CSA w wielu dziedzinach związanych z budownictwem, jak np.:

- zaprawy i kleje szybkosprawne

Rys. 14. Zastosowanie zapraw (szybkosprawna i do spoinowania) z wykorzystaniem klinkieru CSA [8]



Rys. 15. Emisja dwutlenku węgla CO<sub>2</sub> z różnych rodzajów cementów [4÷6]



- jastrychy
- betony i posadzki szybkoztwardniejące
- spoiwa do górnictwa
- zaprawy uszczelniające i tamponaże.

Trwałość kompozytów wykonanych z zastosowaniem cementów siarczanoglinianowych jest porównywalna do tych z cementu portlandzkiego. Charakteryzują się one wysoką odpornością na działanie środowisk agresywnych chemicznie (zwłaszcza siarczanów i chlorków), jak również pozwalają ograniczyć ryzyko wystąpienia reakcji alkalia-reaktywne kruszywo. Należy jednak zaznaczyć, że wyroby z cementów CSA są bardziej podatne na karbonatyzację niż te z cementu portlandzkiego CEM I. Wpływ przyspieszonej karbonatyzacji na zdolność pasywacji stali zbrojeniowej nie jest jednak jednoznacznie określony i wymaga dalszych badań.

Istotnym, z uwagi na środowisko, aspektem jest fakt, że produkcja cementów CSA powoduje mniejszą emisję CO<sub>2</sub> do atmosfery, w porównaniu do cementów portlandzkich i glinowych. Należy także zaznaczyć, że proces wytwarzania klinkieru CSA umożliwia wykorzystanie surowców pochodzących z recyklingu.

**dr inż. Maciej Batog**  
**dr inż. Katarzyna Synowiec**  
**Górażdże Cement SA**  
**dr inż. Damian Dziuk**  
**Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.**

#### Literatura

- 1 M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 1232-1243, 2011.
- 2 Bye G. C., *Portland Cement 2nd Ed*, Thomas Telford, 1999, p. 206
- 3 Odler, I., "Special Inorganic Cements", E & FN Spon, London, 2000
- 4 Deklaracja środowiskowa dla produktów i.tech ALI PRE GREEN i i.tech ALI CEM GREEN, nr rej. MR-ENV-EPD-ICG-20160002-EN z dnia 23.12.2015, Institut Bauen und Umwelt e.V. (IBU), <http://ibu-epd.com/>
- 5 Deklaracja środowiskowa dla cementu CEM I 52,5R, nr rej. EPD-HCG-20160145-CAD1-EN z dnia 10.11.2016, Institut Bauen und Umwelt e.V. (IBU), <http://ibu-epd.com/>
- 6 Deklaracja środowiskowa dla cementu glinowego Cimsa ISIDAC 40, nr rej. EPD-CIS-20150242-CAA1-EN z dnia 3.11.2015, Institut Bauen und Umwelt e.V. (IBU), <http://ibu-epd.com/>

- 7 Marchi M., Costa U., "Influence of the calcium sulphate and w/c-ratio on the hydration of calciumsulfoaluminate cement", *Proceedings from XIII ICCB International congress on the chemistry of cement, Madrid, 3-8 July, 2011*
- 8 *Materiały wewnętrzne firmy Italcementi (Heidelberg-Cement Group)*,
- 9 Bescher E., Rice E. K., Ramseyer C., Roswurm S., "Sulfate resistance of calcium sulfoaluminate cement", *Journal of Structural Integrity and Maintenance*, 2016, pp. 131-139
- 10 Janotka, I., Krajci, L., "An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with Portland cement", *Advances in Cement Research*, Vol. 11, No.1, pp. 35-41, Jan., 1999.
- 11 Quillin K., "Performance of belite-sulfoaluminate cements", *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, pp. 1341-1349
- 12 J.H. Sharp, C.D. Lawrence, R. Yang, "Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what? *Adv. Cem. Res.* 11 (1) (1999) 3-13.
- 13 G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, "A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages", *Cem. Concr. Res.* 36 (6), (2006) 1042-1047.
- 14 F.P. Glasser, L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions", *Cem. Concr. Res.* 21 (12) (2001) 1881-1886.
- 15 N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro and G.L. Valenti, "Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate", *Cem. Concr. Res.* 25 (1), (1995), pp. 113-126.
- 16 Glasser, F.P., L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions", *Cement and Concrete Research* 31, Issue 12, 2001, pp. 1881-1886
- 17 L. Zhang, M. Su, Y. Wang, "Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China", *Adv. Cem. Res.* 11 (1) (1999) 15-21.
- 18 L. Zhang, "Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements", Ph.D. thesis, University of Aberdeen, 2000.
- 19 Dhir R. K., Dyer T. D., "Modern concrete materials: binders, additions and admixtures : proceedings of the international conference held at the University of Dundee", Thomas Telford, London, 1999
- 20 Kurdowski W., "Chemia cementu i betonu", Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2010
- 21 Popescu C.D., Muntean M., Sharp J. H., "Industrial trial production of low energy belite cement", *Cement and Concrete Composite*, vol. 25, pp. 689-693, 2002