
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 28
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

ALEKSANDRA TKOCZ*
BOGUMIŁA DUSZAK**
DARIUSZ KALARUS***

Wpływ cynku na właściwości cementów powszechnego użytku

Słowa kluczowe: cynk, metal ciężki, opóźnienie wiązania, cynkano-gliniany wapnia.

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących wpływu cynku na właściwości cementów. Celem artykułu było wyjaśnienie niektórych ważnych problemów związanych ze zwiększonym dodatkiem cynku, a także różnic wynikających z dodawania związków cynku bezpośrednio do cementu oraz do zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Omówiono także wpływ cynkano-glinianów wapnia, które powstają w klinkierze ze zwiększoną zawartością cynku w składzie surowcowym, na właściwości cementów. Przedstawiono również opis ostatnich badań dotyczących granicznej zawartości cynku (dodawanego wraz z surowcami), po przekroczeniu której następuje gwałtowne pogorszenie właściwości cementu.

1. Wstęp

Cynk jest metalem ciężkim, którego obecność w cemencie powszechnego użytku może wpływać na jego właściwości w zależności od ilości tego pierwiastka oraz tego czy jest on dodawany bezpośrednio do cementu, czy też do zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Zawartość cynku w przemysłowych klinkierach portlandzkich wzrosła w ostatnich kilkunastu latach prawie dziesięciokrotnie, do ok. 0,05% [1–2]. Przyczyniło się do tego stosowanie paliw wtórnych, a przede wszystkim zużytych opon oraz dodatku pyłów wielkopieczowych do zestawu surowcowego. Oba te materiały odpadowe zawierają

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, a.tkocz@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, b.duszak@icimb.pl

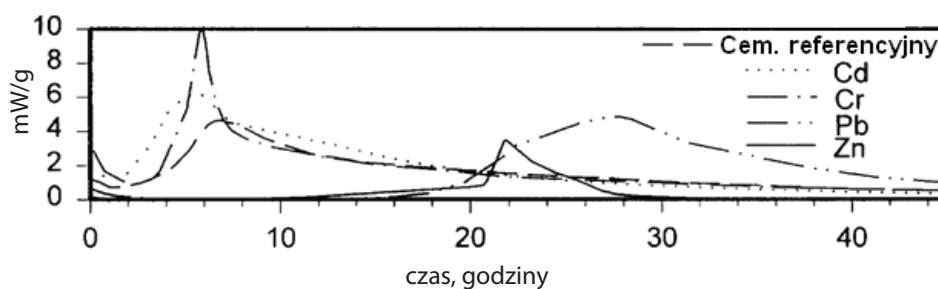
*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, d.kalarus@icimb.pl

znacznie większe ilości cynku niż inne surowce i paliwa do produkcji klinkieru portlandzkiego [3].

2. Wpływ związków cynku dodawanych do cementu na jego właściwości

Cynk bardzo silnie opóźnia wiązanie cementu [4–5]. Już dodatek 0,25% ZnO w stosunku do masy cementu powoduje wydłużenie czasu wiązania, które rozpoczyna się po 20 godzinach lub po jeszcze dłuższym czasie od zarobienia cementu z wodą [6].

Ukazało się wiele prac poświęconych wpływowi różnych rozpuszczalnych w wodzie soli cynkowych na proces wiązania cementu, potwierdzających ich opóźniające działanie [7–13]. Trzeba jednak podkreślić, że stosowane dodatki cynku były przeważnie bardzo duże, na przykład Arliguie i in. [9] dodawali metaliczny cynk w znacznych ilościach, nawet 5%, a Rossetti i Medici [10] także chlorek cynku w takiej ilości, że zawartość Zn wynosiła 2%, a Nocuń-Wczelik i Małolepszy [11] azotan cynku, wprowadzając do zaczynu 1% cynku. Prawie wszystkie doświadczenia wykazały opóźniające działanie cynku na wiązanie cementu portlandzkiego, pomimo że w przypadku chlorków jony chloru są znanymi przyspieszaczami. Z kolei jony azotanowe są opóźniaczami. Wyjątek stanowiło doświadczenie Rossettiego i Medici [10], którzy stwierdzili znaczne skrócenie początku wiązania, do 25 minut, co autorzy opatrzyli komentarzem „pomimo małego zaawansowania hydratacji”. Natomiast koniec wiązania był bardzo wydłużony (ryc. 1). Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach nie było jednak duże, wyniosło 9%, a po 28 dniach wytrzymałość była nawet większa, o 3 MPa. Jest to typowe zachowanie opóźniaczy, które zmniejszają wytrzymałość po 2 dniach twardnienia, a poprawiają po 28 dniach.



Ryc. 1. Krzywa wydzielania ciepła w czasie dla cementów z dodatkiem metali ciężkich oraz cementu referencyjnego [10]

Próbie wyjaśnienia mechanizmu opóźnionego działania cynku podjął w roku 1968 Lieber [7]. Według tego autora polega on na powstawaniu uwodnionego zasadowego trudno rozpuszczalnego cynkanu wapnia zgodnie z reakcją (1), któ-

ry tworzy warstewki na kryształach alitu, utrudniając dostęp wody i opóźniając powstawanie fazy C-S-H. Początek wiązania zbiega się z czasem zaniku refleksów cynkanu wapnia rejestrowanych na dyfraktogramie [7]. Większość autorów prac na temat cynku stwierdzało, zgodnie z hipotezą Liebera [7], powstawanie tego uwodnionego cynkanu wapnia [10–11, 14].



Odmienne stanowisko, niezgodne z hipotezą Liebera [7], zajmują Arliguie i in. [9, 12], którzy uważają, że spowolnienie hydratacji i wiązania cementu zachodzi w wyniku powstawania bezpostaciowej otoczki $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na kryształach alitu i C_3A . Dalej uzasadniają małe spowolnienie hydratacji glinianu szybkim powstawaniem hydratów heksagonalnych, w związku z czym otoczka bezpostaciowego wodorotlenku cynku nie może utworzyć ciągłej warstewki na powierzchni C_3A , jest bowiem poprzedzielana kryształami glinianów heksagonalnych. Natomiast kryształy C_3S zostają otoczone ciągłą warstewką bezpostaciowego $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i okres indukcji jest wydłużony, przy czym zwiększenie tego okresu wzrasta z dodatkiem cynku [9, 12]. Zahamowanie hydratacji krzemianu trójwapniowego kończy się reakcją wodorotlenku cynku z jonami wapnia z utworzeniem uwodnionego cynkanu wapnia. Tworzy on kryształy, które nie utrudniają dostępu wody do C_3S . Ta przemiana zachodzi wówczas, gdy w roztworze w porach zaczynu wzrośnie dostatecznie stężenie jonów Ca^{2+} i OH^- . Na dyfraktogramie zbiega się w czasie pojawienie refleksów cynkanu z refleksami portlandytu [9, 12]. Hipoteza Arliguie i in. [9, 12] jest dosyć skomplikowana i stosunkowo trudna do udowodnienia, bowiem bezpostaciowy $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nie jest wykrywalny rentgenograficznie.

Kurdowski i in. [15] odkryli natomiast niespodziewany przypadek, w którym dodatek ZnO powoduje znaczne przyspieszenie wiązania. Dotyczy to przemysłowego cementu portlandzkiego z naturalnym anhydrytem dodawanym w roli regulatora czasu wiązania w zastępstwie gipsu, a więc w przypadku stosunkowo wolnego uwalniania jonów SO_4^{2-} do roztworu zaczynu. W tych warunkach ettringit nie może tworzyć ciągłej warstewki na kryształach C_3A , ponieważ na ich powierzchni powstają kryształy uwodnionych heksagonalnych glinianów wapnia, oddzielone od siebie amorficzną warstewką $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [12]. Niewielki dodatek gipsu półwodnego (0,5%) diametralnie zmienia jednak tę sytuację i ZnO staje się silnym opóźniaczem. Wyniki te przemawiają za hipotezą Arliguie i in. [9, 12], którzy stwierdzili, że warstewka $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tworzy się na kryształach C_3A , utrudniając powstawanie ciągłej warstewki ettringitu.

3. Wpływ cynku wprowadzanego do mieszanki surowcowej na właściwości cementu

Cynk w cemencie przemysłowym pochodzi z surowców i paliw wtórnych, biorących udział w produkcji klinkieru portlandzkiego w piecu obrotowym. Może on reagować z głównymi fazami klinkierowymi w wysokiej temperaturze i przy udziale ok. 25% stopu, stanowiąc jego składnik domieszkowy. Z tych względów doświadczenia polegające na dodawaniu cynku do mieszanki surowcowej i otrzymywaniu klinkieru z takiego zestawu są znacznie bliżej warunków przemysłowych niż dodawanie cynku w różnej formie bezpośrednio do cementu.

Wielu autorów zajmowało się wpływem zwiększonej zawartości cynku na proces produkcji cementu [16–20]. Proces prażenia klinkieru portlandzkiego w piecu obrotowym powoduje występowanie cynku w formie roztworów stałych w fazach klinkierowych i/lub tworzenie przez niego własnych faz. Mogą to być $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ lub $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ i $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$. Jak wykazano doświadczalnie powstawanie własnych faz cynkowych następuje po przekroczeniu zawartości cynku w klinkierze, która wynosi ok. 0,6% Zn [17].

Bolio-Arceo i Glasser [21] badali układ $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, stwierdzając powstawanie dwóch faz $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ oraz $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$. Natomiast Barbanyagre i in. [18] uzyskali nieco inny skład fazy $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, a mianowicie $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, która, jak wynika z podanego wzoru, ma bardzo zbliżony skład chemiczny do fazy pierwszej, a co jeszcze ważniejsze, bardzo podobną strukturę, w związku z czym jej dyfraktogram jest także bardzo zbliżony. Z tego względu program komputerowy X'Pert High Score Plus nie rozróżnia dyfraktogramów tych faz i pozostawia wybór eksperymentatorowi.

Wyniki prac w tym zakresie można podsumować następująco: Zn tworzy roztwory stałe ze wszystkimi fazami klinkierowymi, przy czym największą jego zawartość ma brownmilleryt, a następnie w alit [14]. Po przekroczeniu udziału Zn wynoszącego 0,7% (doświadczenia laboratoryjne) tworzy on własną fazę o składzie $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, w którym część cynku może być zastąpiona magnezem [14]. Zawartości Zn znalezione przez Gineys [14] w poszczególnych fazach wynosiły: w alicie 1,40%, a w belicie 0,11%, w C_3A 0,43% i w brownmillerycie 1,94%, przy czym klinkier zawierał 0,7% Zn [14]. Kakali [23] stwierdzili także powstawanie fazy $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$, gdy zawartość ZnO przekracza 1,5%, jednak badania Bolio-Arceo i Glassera [21] nie potwierdziły obecności tego związku w klinkierze. Gineys [14] nie stwierdziła zakłóceń w procesie hydratacji i twardnienia cementu, aż do zawartości 0,7% Zn. Natomiast udział Zn wynoszący 3% spowodował znaczne opóźnienie hydratacji cementu oraz zmniejszenie wytrzymałości po 2 i 28 dniach [14].

Opisane prace badawcze, związane z syntezą klinkieru portlandzkiego zawierającego Zn włącznie z rozprawą doktorską Gineys [14], dotyczyły doświadczeń w skali laboratoryjnej, a więc w warunkach bardzo odległych od praktyki przemysłowej. Z tego względu w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Oddziale Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie przeprowadzono cały szereg doświadczeń [15–16, 24–25] w półtechnicznym piecu obrotowym. W pierwszym rzędzie potwierdzono zgodność właściwości klinkieru portlandzkiego z produkcji przemysłowej oraz uzyskanego w piecu doświadczalnym. Właściwości tych klinkierów portlandzkich i uzyskanych z nich cementów były bardzo zbliżone, dzięki czemu uznano, że warunki półtechniczne są odpowiednie do wyznaczenia granicznej, dopuszczalnej zawartości cynku w klinkierach portlandzkich, która nie powoduje jeszcze pogorszenia właściwości cementu.

W rozprawie doktorskiej Matusiewicz [16] wykazał, że dodatek cynku przyspiesza proces syntezy klinkieru portlandzkiego, co przejawia się w znacznym zmniejszeniu zawartości wolnego wapna w próbce prażonej w 1300°C. Jest oczywiste, że towarzyszy temu zmniejszeniu znaczny wzrost zawartości krzemianu trójwapniowego. Powodem jest zmniejszenie lepkości stopu klinkierowego przez cynk. Matusiewicz [24] opisał także właściwości kilku klinkierów portlandzkich z różną zawartością cynku, które zostały wyprodukowane w doświadczalnym piecu obrotowym. W przypadku zawartości Zn mniejszej od 0,61%, klinkiery te nie zawierają własnych faz cynkowych ($\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ czy $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$). Cynk występował w roztworze stałym w fazach klinkierowych, przy czym jego zawartość była następująca: w alicie 0,90%, w belicie 0,16%, w C_3A 0,28% i w brownmillerycie 1,52%. Równocześnie zawartość cynku w tych fazach była bardzo zmienna i w wielu kryształach alitu i belitu poniżej możliwości pomiarowych [16, 24]. W klinkierze portlandzkim o zawartości Zn wynoszącej 0,61% znaleziono dwie fazy cynkowe, a mianowicie $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ [24]. Ponadto natrafiono na bardzo małe kryształy $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$, o składzie bardzo bliskim temu wzorowi. Należy jednak podkreślić, że dokładność pomiarów była w tym przypadku stosunkowo mała. Przeprowadzone badania wykazały również, że dobre właściwości zachowuje nawet cement, który zawiera 1,08% Zn. Miał on praktycznie taką samą wytrzymałość jak cement z klinkieru przemysłowego bez dodatku cynku, po wszystkich okresach twardnienia oraz nieco krótszy czas wiązania. Zatem nawet w przypadku tak wysokiej zawartości Zn, przewyższającej ok. 3,5 razy maksymalną zawartość cynku odnotowaną dla cementu przemysłowego, wytrzymałość cementu portlandzkiego nie zmienia się. W pracy tej [24] nie wyznaczono jednak granicznej zawartości cynku, której przekroczenie powoduje pogorszenie właściwości użytkowych cementu.

Z tego względu przeprowadzono kolejną serię badań [25–26], wykorzystując surowce pochodzące z jednej z polskich cementowni. W Zakładzie Doświadczalnym

Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie w doświadczalnym piecu obrotowym wyprażono klinkiery portlandzkie o zawartości 0,02% Zn i 1,71% Zn. Uzyskano materiały o bardzo zbliżonym składzie chemicznym oraz fazowym. Właściwości cementów, uzyskanych z tych klinkierów, różniły się jednak znacznie (tab. 1 i 2). Klinkier portlandzki zawierający 1,71% Zn dał cement o zdecydowanie gorszych właściwościach w porównaniu do cementu referencyjnego. Wytrzymałość po 2 dniach była prawie trzykrotnie mniejsza, a po 28 dniach o 22 MPa. Czas wiązania był natomiast ponad sześciokrotnie dłuższy.

Tabela 1

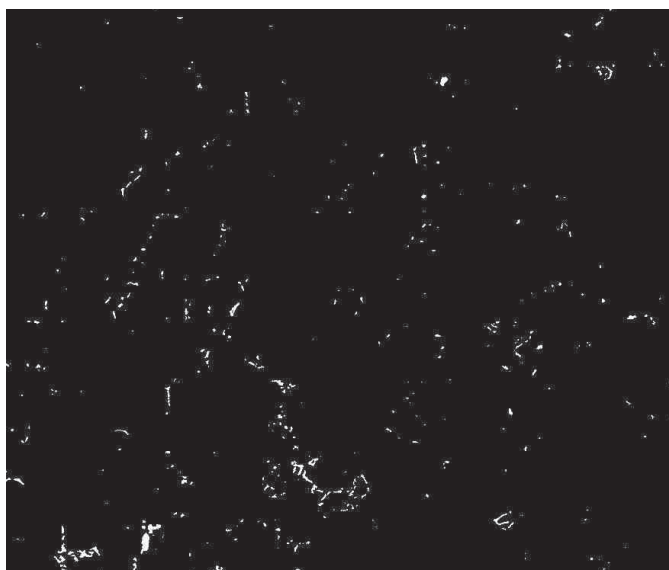
Właściwości cementu portlandzkiego z klinkieru zawierającego 0,02% Zn, powierzchnia właściwa – 360 m²/kg [25]

Czas wiązania [min]		Wodożądność	Stałość objętości	
Początek	Koniec		Po 2 dniach	Po 7 dniach
170	285	26%	0	
Wytrzymałość [MPa]		Po 2 dniach	Po 7 dniach	Po 28 dniach
Na ściskanie		29,3	52,1	63,9
Na zginanie		5,4	7,9	8,2

Tabela 2

Właściwości cementu portlandzkiego z klinkieru zawierającego 1,71% Zn, powierzchnia właściwa – 360 m²/kg [25]

Czas wiązania [min]		Wodożądność	Stałość objętości	
Początek	Koniec		Po 2 dniach	Po 7 dniach
1090	1120	25,5%	2	
Wytrzymałość [MPa]		Po 2 dniach	Po 7 dniach	Po 28 dniach
Na ściskanie		10,4	27,6	41,3
Na zginanie		2,5	5,4	6,7



Ryc. 2. Mikrostruktura klinkieru portlandzkiego zawierającego 1,71% Zn na obrazie binarnym (SEM/EDS) [25]

Badania mikroskopowe (SEM/EDS) [25] wykazały, że w przypadku tak dużej zawartości cynku, tj. 1,71%, występuje on nie tylko w formie roztworów stałych w fazach klinkierowych oraz w postaci faz cynkowych, ale także w formie tlenku cynku, w ilości oszacowanej na ok. 0,4–0,6%, czyli ok. 0,5% w przeliczeniu na Zn. Tlenek cynku widoczny jest na rycinie 2 w postaci jasnych punktów. W tym przypadku mamy zatem do czynienia z układami badanymi przez Liebera [7] oraz innych autorów [10–11, 14], w których dodatek ZnO powoduje zahamowanie hydratacji alitu, poprzez tworzenie się zasadowego uwodnionego cynkanu wapnia lub otoczek Zn(OH)_2 [9, 12].

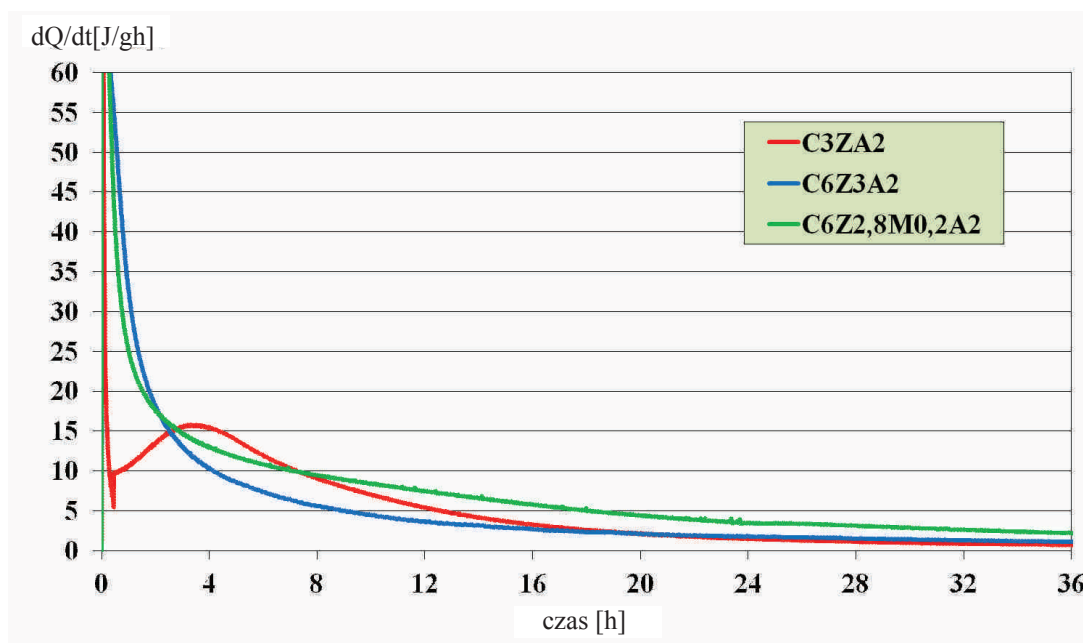
Zatem tlenek cynku jest przyczyną pogorszenia właściwości cementu z klinkieru portlandzkiego zawierającego 1,71% Zn, a skoro jego ilość oszacowano na 0,5% w przeliczeniu na Zn, to można przyjąć, że graniczna zawartość Zn w klinkierze portlandzkim nie powinna przekraczać ok. 1,2%.

Klinkier portlandzki wykorzystany w badaniach [25] miał zawartość cynku przekraczającą prawie sześciokrotnie maksymalne wartości rzeczywiste oznaczone w przemysłowym klinkierze portlandzkim (0,3% Zn), które i tak są rzadkością, a przeciętna zawartość tego pierwiastka utrzymuje się obecnie na poziomie 0,05% Zn w klinkierze. Biorąc jednak pod uwagę szybki wzrost zawartości cynku w ostatnich latach, związany z wykorzystywaniem surowców odpadowych oraz paliw wtórnych w produkcji klinkieru portlandzkiego, wyznaczenie poziomu granicznego, którego przestrzeganie gwarantuje producentowi uzyskanie produktu dobrej jakości, było ważnym elementem przeprowadzonych badań.

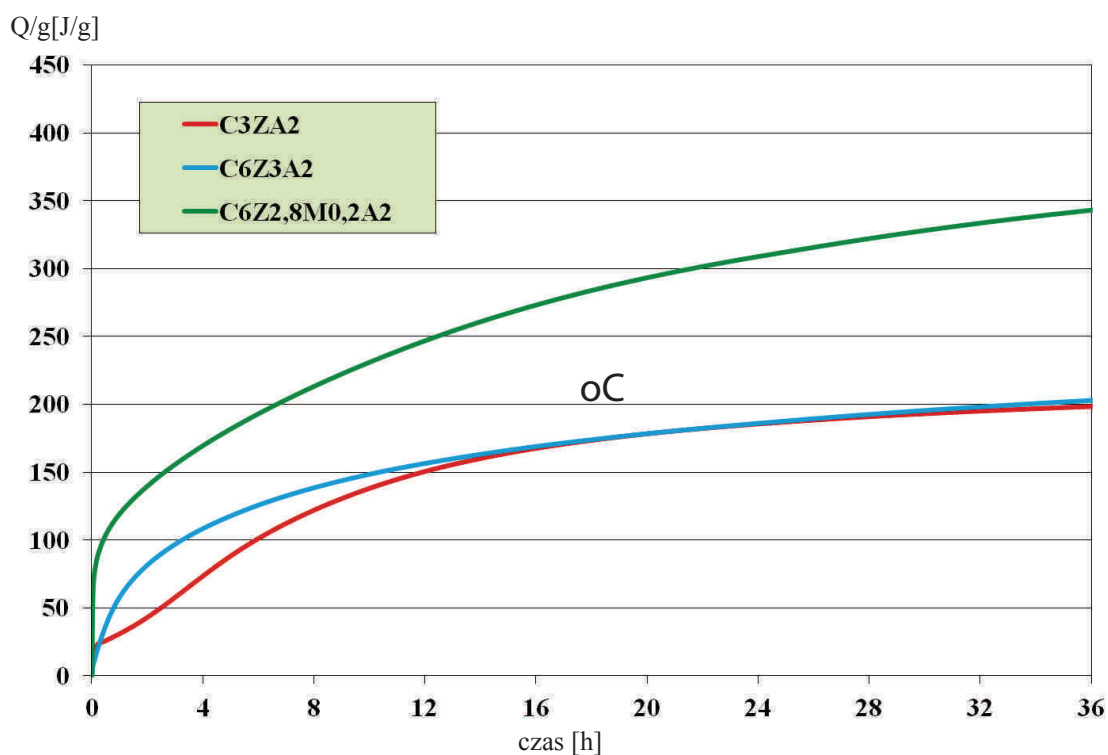
4. Badania właściwości wiążących fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$

Matusiewicz i in. [24] przeprowadzili syntezy faz $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ w zakresie temperatury 1250–1340°C i zbadali wybrane właściwości tych faz.

Badania mikrokalorymetryczne [24] w roztworze nasyconym wodorotlenkiem wapnia wykazały, że dwie fazy glinianów wapniowo-cynkowych $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ różniły się znacznie szybkością wydzielania ciepła (ryc. 3 i 4). Faza pierwsza wykazuje szybkość wydzielania ciepła hydratacji zbliżoną do cementu portlandzkiego. Sumaryczna ilość wydzielonego ciepła jest dla obu faz taka sama już po 16 godzinach, a po 48 godzinach różnice są bardzo małe. Natomiast faza $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ charakteryzuje się znacznie większym ciepłem hydratacji, przy czym ilość ciepła rośnie do 36 godziny w reakcji z wodą.



Ryc. 3. Krzywe mikrokalorymetryczne wydzielania ciepła glinianów cynkowo-wapniowych $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (C3ZA2), $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (C6Z3A2) i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (C6Z2,8M0,2A2) [24]



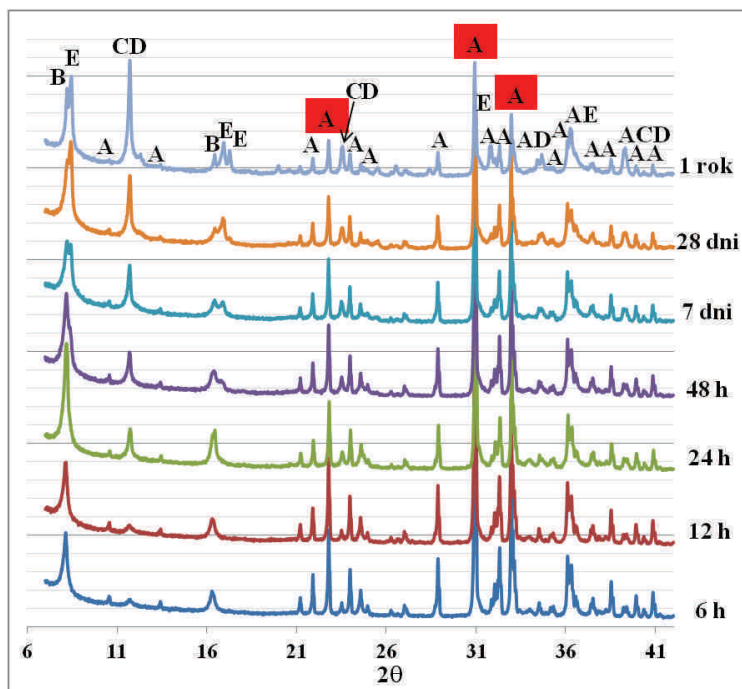
Ryc. 4. Krzywe mikrokalorymetryczne przedstawiające sumaryczną ilość ciepła w funkcji czasu trzech faz: $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (C3ZA2), $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (C6Z3A2) i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ (C6Z2,8M0,2A2) [24]

Analizy rentgenograficzne po zakończonym badaniu mikrokalorymetrycznym (po 48 godzinach hydratacji) wykazały, że w fazach $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$ głównym hydratami były uwodnione cynkany wapnia. Jego

obecności nie stwierdzono w badaniu fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, w tym przypadku powstały jedynie uwodnione gliniany wapnia. Ich powstawanie stanowi ważną informację, pozwalającą przewidywać duży wpływ tych faz na właściwości cementu portlandzkiego, w tym przypadku powstawania większych ich ilości w klinkierze portlandzki.

Dalsze badania fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [25, 27] wykazały, że faza ta wyróżnia się stosunkowo szybkim wiązaniem. Wytrzymałość po 2 dniach twardnienia jest znaczna, natomiast jej przyrost w okresie od 7 do 28 dni jest mały (3,2 MPa) i wytrzymałość po 28 dniach wynosi 31,2 MPa.

Bochenek [25] wykonała także badania zmian składu fazowego zaczynu przygotowanego z $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (ryc. 5), poczynając od 6 godzin hydratacji, a kończąc na badaniu próbki po 1 roku twardnienia. Zaczyn zawierał głównie $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oraz dwie fazy karboglinianowe $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i w trakcie hydratacji ulegał niewielkim zmianom, w związku z czym zarówno po 28 dniach jak i po 1 roku hydratacji nadal zawierał bezwodną fazę wyjściową, co wyjaśnia stosunkowo niewielki przyrost wytrzymałości. Zatem nawet po tak długim okresie postęp hydratacji jest powolny, a intensywność refleksów fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ jest nadal znaczna. Badania SEM zaczynu fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po 28 dniach twardnienia potwierdziły mały stopień hydratacji – występowały liczne ziarna niezhydratyzowanej fazy cynkowej w matrycy złożonej z uwodnionych glinianów wapnia.



Rys. 5. Dyfraktogramy zaczynu $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po różnych czasach hydratacji: A – $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, B – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, D – $\text{ZnAl}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, E – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ [25]

5. Cement z dodatkiem faz cynkowych

Badania wpływu $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ na cement portlandzki [25, 28] wykazały, że w miarę zwiększania dodatku tej fazy początek czasu wiązania ulega skróceniu. Natomiast wytrzymałość na ściskanie cementu portlandzkiego z dodatkiem 1,6% Zn z fazy cynkowej po 2 dniach była prawie dziewięciokrotnie mniejsza niż w przypadku cementu referencyjnego, a po 28 dniach wytrzymałość była porównywalna.

Wykonano również badania wpływu $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ na właściwości cementu żuźlowego [25, 28]. Dodatek 1,6% Zn z fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ w cemencie spowodował bardzo duże przyspieszenie wiązania. Uzyskano bardzo małą wytrzymałość po dwóch dniach (3,6 MPa), co spowodowane było niezwykle powolną hydratacją cementu żuźlowego. Wytrzymałość po 7 dniach cementu z 1,6% Zn z fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ (8,2 MPa) była ponad dwukrotnie mniejsza w porównaniu do cementu referencyjnego (19,6 MPa). Badania wykazały także brak dalszego przyrostu wytrzymałości cementu z dodatkiem fazy cynkowej (7,9 MPa po 28 dniach), co daje w efekcie aż sześciokrotnie mniejszą wartość w porównaniu do cementu bez dodatku (45,7 MPa po 28 dniach). Zbadano także skład fazowy zaczynu z cementu żuźlowego z dodatkiem fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ po 48 godzinach. Jedynym wykrywalnym rentgenograficznie hydratami była faza $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Cement glinowy z dodatkiem fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$ [27] również ma skrócony czas wiązania spowodowany szybkim powstawaniem C_2AH_8 , który jest głównym hydratami zarówno fazy $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, jak i samego cementu glinowego oraz prawdopodobnie z tego powodu wpływ fazy cynkowej w przypadku tego cementu jest mniejszy niż w cemencie portlandzkim czy żuźlowym.

Natomiast już niewielki dodatek drugiej fazy cynkowej, a mianowicie $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ do cementu portlandzkiego powoduje opóźnienie zarówno początku, jak i końca wiązania w porównaniu do cementu bez dodatku oraz nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości [25]. Zwiększenie ilości fazy $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ dodawanej do cementu portlandzkiego powoduje natomiast dalsze wydłużenie końca czasu wiązania, którego przyczyną jest prawdopodobnie tworzenie się uwodnionego, trudno rozpuszczalnego cynkanu wapnia. Faza $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ ma zatem inny wpływ na właściwości cementu portlandzkiego niż faza $\text{Ca}_3\text{ZnAl}_4\text{O}_{10}$, w przypadku której występuje skrócenie czasu wiązania na skutek tworzenia się kryształów ettringitu oraz bardzo duży spadek wytrzymałości wczesnej.

Pracownicy Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie planują przeprowadzenie dalszych badań związanych z właściwościami fazy $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ oraz jej wpływu na właściwości cementu*.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Literatura

- [1] Kalarus D., Nocuń-Wczelik W., *Identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości składników akcesorycznych*, „Cement, Wapno, Beton” 2008, nr 2, s. 75–81.
- [2] Dane Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych, Zakładu Cementu.
- [3] Kalarus D., Środa B., *Zmiany zawartości metali ciężkich w cementach wraz z rozwojem nowych technologii produkcji*, [w:] *Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, red. nauk. J. Duda, B. Weryński, Wydawnictwo Instytut Śląski, Warszawa–Opole 2008, s. 363–374.
- [4] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków 2010.
- [5] Taylor H.F.W., *Chemistry of cement*, Thomas Telford, London 1997.
- [6] Venuat M., *Adjuvants et traitements des mortiers et betons*, Ed. M. Venuat, Paris 1971.
- [7] Lieber W., *The influence of lead and zinc compounds on the hydration of Portland cement*, [w:] *5th International Congress on the Chemistry of Cement in Tokyo*, Vol. 2, Tokyo 1968, s. 444–454.
- [8] Gineys N., Aouad G., Damidot D., *Managing trace elements in Portland cement*, P. 1: *Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts*, „Cement and Concrete Composites” 2010, Vol. 32, No. 8, s. 563–570.
- [9] Arliguie G., Grandet J., *Etude par calorimetrie de l'hydratation du ciment Portland en presence de zinc*, „Cement and Concrete Research” 1985, Vol. 15, Issue 5, s. 825–832.
- [10] Alunno Rossetti V., Medici F., *Inertization of toxic metals in cement matrices: Effects on hydration, setting and hardening*, „Cement and Concrete Research” 1995, Vol. 25, Issue 6, s. 1147–1152.
- [11] Nocuń-Wczelik W., Małolepszy J., *Application of calorimetry in the studies of heavy metals immobilization in cementitious materials*, „Thermochimica Acta” 1995, Vol. 269/270, s. 613–619.
- [12] Arliguie G., Ollivier J.P., Grandet J., *Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pate de ciment Portland*, „Cement and Concrete Research” 1982, Vol. 12, Issue 1, s. 79–86.
- [13] Gawlicki M., Czamarska D., *Effect of ZnO on the hydration of Portland Cement*, „Journal of Thermal Analysis” 1992, Vol. 38, Issue 9, s. 2157–2161.
- [14] Gineys N., *Influence de la teneur en elements metalliques du clinker sur les proprietes techniques et environnementales du ciment Portland – thèse*, Université Lille Nord de France, Lille 2011, praca doktorska.
- [15] Kurdowski W., Bochenek A., Szelağ H., *The influence of zinc on the properties of Portland cement*, [w:] *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Proceedings*, Beijing 2015, s. 1–13 (CD-ROM).
- [16] Matusiewicz A., *Wpływ tlenku cynku na proces powstawania klinkieru portlandzkiego i właściwości cementu*, AGH, Kraków 2014, rozprawa doktorska.
- [17] Stephan D., Maleki H., Knöfel D., Eber B., Härdtl R., *Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases*, P. 1: C_3S , „Cement and concrete research” 1999, Vol. 29, Issue 4, s. 545–552.
- [18] Barbanyagre V.D., Timoshenko T.I., Ilyinets A.M., Shamsurov V.M., *Calcium aluminozincates of $Ca_xAl_yZn_kO_n$ Composition*, „Powder Diffraction” 1997, Vol. 12, Issue 1, s. 22–26.

- [19] Stephan D., Maleki H., Knöfel D., Eber B., Härdtl R., *Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases*, P. 2: C_3A and C_4AF , „Cement and Concrete Research” 1999, Vol. 29, Issue 5, s. 651–657.
- [20] Bolio-Arceo H., Glasser F.P., *Zinc oxide in Portland cement*, P. 2: *Hydration, strength gain and hydrate mineralogy*, „Advance in Cement Research” 2000, Vol. 12, Issue 4, s. 173–179.
- [21] Bolio-Arceero H., Glasser F.P., *Zinc oxide in cement clinkering*, P. 1: *Systems $CaO-ZnO-Al_2O_3$ and $CaO-ZnO-Fe_2O_3$* , „Advance in Cement Research” 1998, Vol. 10, Issue 1, s. 25–32.
- [22] Barbarulo R., Sorrentino F., Sing C., *Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity – Coupling with MgO*, [w:] *12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada, 2007*.
- [23] Kakali G., *Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker*, „Cement and Concrete Research” 1995, Vol. 25, Issue 1, s. 79–85.
- [24] Matusiewicz A., Bochenek A., Szelağ H., Kurdowski W., *Pewne zagadnienia związane z podwyższoną zawartością cynku w klinkierze i produkowanym z niego cemencie*, „Cement, Wapno, Beton” 2011, R. 78, s. 332–341.
- [25] Bochenek A., *Wpływ wybranych faz cynkowych na właściwości cementów*, AGH, Kraków 2015, rozprawa doktorska.
- [26] Bochenek A., Tkocz K., Duszak B., *Oznaczenie dopuszczalnej zawartości cynku w klinkierze*, „Cement, Wapno, Beton” 2016, R. 83, s. 133–139.
- [27] Bochenek A., *Właściwości fazy cynkowej oraz jej wpływ na twardnienie cementu glinowego*, „Cement, Wapno, Beton” 2013, R. 80, s. 370–377.
- [28] Bochenek A., Kurdowski W., *Wpływ dodatku fazy cynkowej na właściwości cementu portlandzkiego*, „Cement, Wapno, Beton” 2013, R. 80, s. 55–58.

ALEKSANDRA TKOCZ
BOGUMIŁA DUSZAK
DARIUSZ KALARUS

THE INFLUENCE OF ZINC ON PROPERTIES OF COMMON CEMENTS

Keywords: zinc, heavy metal, setting retardation, calcium zincate-aluminate.

In the paper the results of recent studies of the zinc influence on cement properties are presented. The aim of this work was clarification of some important issues associated with higher zinc content, and also the explanation of the differences, which result from the way of zinc introduction i.e. addition of zinc compounds directly to cement and to the raw mix to Portland clinker production. The influence of zinc phases, which form in clinker with higher zinc content in raw mix, on cement properties was also discussed. Description of recent studies concerning the limit zinc content (added with raw materials), which exceeding causes rapid deterioration of cement properties.