

Róża Krzywobłocka-Laurów\*

Dorota Siemaszko-Lotkowska\*\*

## OZNACZANIE I OCENA SKŁADU FAZOWEGO PODSTAWOWYCH CEMENTÓW POWSZECHNEGO UŻYTKU

Zapewnienie odpowiedniej jakości wyrobom produkowanym z cementu wymaga znajomości jego składu fazowego, gdyż wyniki badań normowych cementu często nie pozwalają na jednoznaczne wnioskowanie o jego składzie, a tym samym o jakości. Szczególnie w okresie, w którym wprowadzono nowe rodzaje cementów, często o znacznej ilości różnych dodatków, takich jak żużel wielkopiecowy, popiół lotny, mączka wapienna itp., znajomość rzeczywistego składu fazowego cementu jest bardzo przydatna, aby móc to spoiwo odpowiednio zastosować. Z tego względu jest celowe opracowywanie i rozwijanie metod badawczych, które umożliwiają stosunkowo szybkie i jednoznaczne oznaczenie składu fazowego cementu, a przede wszystkim rodzaju zastosowanego dodatku. Obecnie najczęściej stosowanymi dodatkami są żużel wielkopiecowy i popiół lotny. W artykule opisano metodykę oznaczania i oceny składu fazowego cementów oraz szacowania zawartości żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego w cementach powszechnego użytku przy zastosowaniu metod instrumentalnych: rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, termicznej analizy różnicowej i analizy w skaningowym mikroskopie elektronowym.

### 1. Wprowadzenie

Zapewnienie odpowiedniej jakości wyrobom produkowanym z cementu wymaga znajomości jego składu fazowego, gdyż wyniki badań normowych cementu często nie pozwalają na jednoznaczne wnioskowanie o jego składzie, a tym samym o jakości.

Szczególnie w okresie, w którym wprowadzono nowe rodzaje cementów, najczęściej o znacznej ilości różnych dodatków, takich jak żużel wielkopiecowy, popiół lotny, mączka wapienna itp., znajomość rzeczywistego składu fazowego cementu jest niezbędna, aby móc odpowiednio zastosować to spoiwo. Z tego względu celowe jest opracowywanie i rozwijanie metod badawczych, które umożliwiają stosunkowo szybkie i jednoznaczne oznaczenie składu fazowego cementu, a przede wszystkim rodzaju zastosowanego doń dodatku. Obecnie najczęściej stosowanymi dodatkami są żużel wielkopiecowy i popiół lotny.

Potrzeba badań składu fazowego cementów zachodzi niejednokrotnie w praktyce budowlanej przy wykonywaniu zapraw i betonów w zróżnicowanych warunkach cieplno-

---

\* doc. dr n.t. – Zakład Betonu ITB

\*\* dr inż. – jw.

-wilgotnościowych, czy też z wykorzystaniem do cementu różnego rodzaju dodatków i domieszek, a także w sprawach spornych między inwestorem, a wykonawcą, dotyczących jakości cementu zastosowanego do betonu.

Badaniami składu fazowego cementów na potrzeby praktyki budowlanej zajmowano się w ITB w Zakładzie Badań Strukturalnych, a następnie w Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych, czego efektem były publikacje w prasie technicznej [1–4] i opracowane dwie instrukcje ITB [5, 6], oparte na badaniu cementu metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Obecnie do oceny jakości cementu – oprócz wymienionej analizy – wykorzystano jeszcze dwie dodatkowe metody badawcze: analizę termiczną (DTG, DTA i TG) i skaningową mikroskopię elektronową.

Aparaturą służącą do badań składu fazowego różnych materiałów, w tym także cementów, dysponuje wiele placówek naukowo-badawczych w naszym kraju – w większości wyższych uczelni i instytutów. Z tego względu wykorzystanie tej aparatury na potrzeby praktyki budowlanej szerzej niż do tej pory jest możliwe pod warunkiem większego upowszechnienia wspomnianych metod badawczych, czemu ma służyć między innymi niniejsza publikacja i opracowana instrukcja ITB pt. „Oznaczanie składu fazowego cementów powszechnego użytku” [7].

Skład fazowy cementu przy zastosowaniu rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej i metod uzupełniających, takich jak analiza termiczna czy analiza w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM), w krajowej praktyce budowlanej był dotychczas badany sporadycznie. Dane z literatury, a w niektórych krajach nawet wymagania norm [8] świadczą jednak, że rentgenowska analiza dyfrakcyjna w niedługim czasie zdominuje wszystkie dotychczasowe metody – ze względu na swoją przydatność do bezpośredniej i stosunkowo szybkiej oceny składu fazowego cementu, który przede wszystkim determinuje jego cechy użytkowe.

## 2. Zakres badań

Skład fazowy cementów CEM I z bieżącej produkcji krajowej oznaczano metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej zgodnie z wcześniej opracowaną metodą oceny jakości cementu na podstawie oznaczenia tzw. wskaźników alitowych cementu i porównania go z przyjętym wzorcem [6, 7, 9]. Z uwagi na skomplikowany skład cementów CEM II i CEM III w badaniach skoncentrowano się przede wszystkim na analizach mieszanin modelowych: cement – żużel i cement – popiół, wykonanych z zastosowaniem cementu CEM I, żużla wielkopieczowego i popiołu lotnego z węgla kamiennego [7].

Zawartość wybranych składników w badanych cementach sprawdzano metodą analizy termicznej (DTG, DTA i TG), oznaczając w nich zawartość wody związanej, wodorotlenku wapnia i węgla wapnia oraz straty przy prażeniu [7, 9, 10].

Obecność lub brak dodatku żużla lub popiołu lotnego w cementach CEM I, CEM II i CEM III oznaczano na podstawie charakterystycznej morfologii cząstek tych składników w preparatach proszkowych, wykonanych z badanych cementów, w skaningowym mikroskopie elektronowym, w skrócie SEM [10].

### 3. Dane ogólne o krajowych cementach powszechnego użytku i ich wykorzystaniu

Produkcja cementu w Polsce w 2004 r. wyniosła 11 413,1 tys. ton, w tym cementy bez dodatków CEM I stanowiły 43,5%, cementy z dodatkami CEM II – 48,4%, cementy hutnicze CEM III – 8%, inne cementy – 0,1% [11].

W międzynarodowym rankingu producentów cementu Polska – według danych za rok 2003 – zajmuje 17. miejsce, a w Europie – 7. W przeliczeniu na jednego mieszkańca produkcja cementu wynosi przeszło 300 kg [11].

W ostatnich dziesięciu latach cały przemysł cementowy został sprywatyzowany i znajduje się w posiadaniu potężnych korporacji międzynarodowych (tablica 1 [11]).

Tablica 1. Nazwy firm-właścicieli cementowni i ich udział w produkcji rynkowej (dane z 2003 r.)

Table 1. Names of cement plants and their participation in production (2003 data)

Nazwa firmy	Udział w produkcji rynkowej, %
Heidelberg	25
Lafarge	21
CRH	18
CEMEX	15
Dyckerhoff	9
Polen Cement	7
Miebach	3
Rumeli	2

Jak wynika z powyższych danych, produkcja cementu w Polsce znajduje się w rękach właścicieli zagranicznych, w tym 88% produkcji skupia się w pięciu firmach.

Wykorzystanie cementu w różnych typach budownictwa w Polsce zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wykorzystanie cementu w różnych typach budownictwa (dane z 2001 r.)

Table 2. Application of cement in different types of building (2001 data)

Typ budownictwa	Wykorzystanie cementu, %
Budownictwo mieszkaniowe	31
Drogownictwo	16
Remonty	13
Handel i usługi	11
Przemysł	9
Administracja	7
Obiekty użyteczności publicznej	7
Infrastruktura	5
Inne	1

Biorąc pod uwagę wykorzystanie cementu w różnych typach budownictwa w kraju, zapotrzebowania na usługi w zakresie szybkich metod oceny jakości cementu należy przede wszystkim oczekiwać od przedsiębiorstw budowlanych pracujących na potrzeby budownictwa mieszkaniowego, drogownictwa, remontów, handlu i usług oraz przemysłu.

Norma PN-EN197-1:2002 wprowadziła nowe rodzaje, nazwy, symbole i składy cementu powszechnego użytku. Dane dotyczące omawianych w artykule cementów zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Nazwa i skład wybranych cementów powszechnego użytku

Table 3. Name and composition of selected common use cements

Główne rodzaje cementu	Nazwy wyrobów (rodzajów cementów powszechnego użytku)		Skład (udział w procentach masy*)			
			składniki główne			
			klinkier K	żużel wielkopieczowy S	popiół lotny krzemionkowy V	składniki drugorzędne
CEM I	cement portlandzki	CEM I	95–100	–	–	0–5
CEM II	cement portlandzki żużlowy	CEM II/A-S	80–94	6–20	–	0–5
		CEM II/B-S	65–79	21–35	–	0–5
	cement portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	80–94	–	6–20	0–5
		CEM II/B-V	65–79	–	21–35	0–5
CEM III	cement hutniczy	CEM III/A	35–64	36–65	–	0–5
		CEM III/B	20–34	66–80	–	0–5
		CEM III/C	5–19	81–95	–	0–5

\* Wartości w tablicy odnoszą się do sumy składników głównych i składników drugorzędnych

## 4. Skład fazowy cementów powszechnego użytku

### 4.1. Klinkier i cement CEM I [12–14]

W składzie cementu powszechnego użytku wyróżnia się cztery zasadnicze fazy pochodzące z klinkieru portlandzkiego oraz regulatory czasu wiązania w postaci różnych odmian siarczanu wapnia (tablica 4).

Alit ma skład zbliżony do ortokrzemianu trójwapniowego  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ , belit – zbliżony do ortokrzemianu dwuwapniowego  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ , glinian trójwapniowy do  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_6)$  oraz ferryt do  $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ . Skład chemiczny tych faz komplikują złożone roztwory stałe, które decydują o ich reaktywności w stosunku do wody. Największe stężenie domieszek izo-



morficznych występuje w glinianie trójwapniowym – około 12–13%, następnie w gliko-ferrytach – około 10–11, w belicie około 6%, a najmniejsze w alicie – około 4%.

W klinkierze występują jeszcze kryształy wolnego tlenku wapnia CaO i tlenku magnezu MgO o nazwie mineralogicznej peryklaz. Mogą one występować jako wrostki w większych kryształach krzemianów trójwapniowego, dwuwapniowego i glinianożelazianu czterowapniowego oraz w szkliwie.

Tablica 4. Składniki klinkieru i cementu CEM I  
Table 4. Components of clinker and cement CEM I

Nazwa składnika	Nazwa chemiczna	Wzór	Skrót
Alit	krzemian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Belit	krzemian dwuwapniowy	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$
Glinian trójwapniowy	glinian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Braunmilleryt (ferryty)	glikożelazian czterowapniowy	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$
Wolne wapno	tlenek wapnia	CaO	C
Peryklaz	tlenek magnezu	MgO	M
Gips	siarczan (VI) wapniowy dwuwodny	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_2$
Bassanit	siarczan (VI) wapniowy półwodny	$\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_{0,5}$
Anhydryt	siarczan (VI) wapniowy	$\text{CaSO}_4$	CS
Uwaga: W chemii cementu stosuje się następujące skróty: C – CaO, S – SiO <sub>2</sub> , A – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , F – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H – H <sub>2</sub> O, $\bar{S}$ – SO <sub>3</sub>			

Skład mineralogiczny klinkieru portlandzkiego zawiera się w dość szerokich granicach. Według ASTM w cementach może być: 30–67% alitu, 0–49% belitu, 1–17% glinianu trójwapniowego, 6–15% glikożelazianów wapnia. Zawartość tlenku magnezu i tlenku wapnia może się zawierać w granicach od 0% do 5%.

Zawartość podstawowych składników krajowych klinkierów cementowych według danych z połowy lat osiemdziesiątych kształtowała się w następujących granicach:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	( $\text{C}_3\text{S}$ )	od 45,42% do 70,27%
$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	( $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ )	od 8,70% do 27,70%
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_3\text{A}$ )	od 6,25% do 14,92%
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_4\text{AF}$ )	od 6,25% do 12,80%

Obecnie dane takie nie są publikowane. Zawartość siarczanów w cementach krajowych w przeliczeniu na SO<sub>3</sub>, według wymagań normowych z tamtego okresu zawierała się w granicach 3,0–4,0%.

## 4.2. Cementy CEM II

Nazwy i skład badanych cementów powszechnego użytku CEM II podano w tablicy 3. W artykule omówiono najczęściej stosowane w budownictwie krajowym cementy CEM II żuźlowe i popiołowe oraz hutnicze.

### 4.2.1. Cement portlandzki żuźlowy

Zgodnie z PN-EN 197-1 w cemencie portlandzkim żuźlowym CEM II wyróżnia się dwa rodzaje: CEM II/A-S o zawartości klinkieru od 80% do 94% i żuźła wielkopiecowego od 6% do 20% m/m oraz CEM II/B-S o zawartości klinkieru od 65% do 79% i żuźła wielkopiecowego od 21% do 35% m/m (tablica 3).

Wielkopiecowy żużel granulowany jako dodatek do cementu musi zawierać minimum dwie trzecie fazy szklistej, która jest rentgenoamorficzna. W pozostałej jednej trzeciej występują składniki krystaliczne. W żużłach wielkopiecowych składnikami krystalicznymi są najczęściej melility, które stanowią roztwór stały między gehlenitem i akermanitem. Ponadto w żużłach mogą występować merwinity i diopsydy (tablica 5).

Tablica 5. Składniki krystaliczne żużli wielkopiecowych  
Table 5. Crystalline components of blastfurnace slags

Nazwa składnika*	Nazwa chemiczna	Wzór
Melility (roztwór stały gehlenit-akermanit) gehlenit akermanit	krzemian dwuwapniowo glinowy krzemian dwuwapniowo magnezowy	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
merwinity	krzemian trójwapniowo magnezowy	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
diopsydy	krzemian wapniowo magnezowy	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
* W składzie żużli wielkopiecowych mogą występować w małych ilościach także inne składniki krystaliczne: krzemian dwuwapniowy – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , monticzelit – $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , rankinit – $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , pseudowollastonit – $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , oldhamit – $\text{CaS}$ ; sporadycznie w żużłach tych mogą też być obecne: anortyt – $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , forsteryt – $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , enstatyt – $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , perowskit – $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ i spinel – $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .		

Przeważnie składników krystalicznych w żużłach jest jednak zbyt mało, aby można je identyfikować metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Toteż preferowanymi metodami oznaczania zawartości żuźła w cemencie są analizy: mikroskopowa i termiczna (DTG, DTA i TG). Jednak z danych literaturowych [15], popartych badaniami w ITB [16], wynika, że możliwe jest stwierdzenie obecności żuźła w cemencie, a nawet oszacowanie jego zawartości na podstawie wysokości podniesienia tła dyfraktogramu w wybranym zakresie kątowym.

### 4.2.2. Cement portlandzki popiołowy

Zgodnie z PN-EN 197-1 w cementach portlandzkich CEM II popiołowych z popiołem krzemionkowym wyróżnia się dwa rodzaje cementu: CEM II/A-V o zawartości klinkieru od 80% do 94% i popiołu lotnego krzemionkowego od 6% do 20% m/m oraz cement CEM II/B-V o zawartości klinkieru od 65% do 79% i popiołu lotnego krzemionkowego od 21% do 35% m/m (tablica 3).

Dominującym ilościowo składnikiem popiołu jest faza szklista, w mniejszej ilości występują fazy krystaliczne (tablica 6). Charakterystycznymi i ilościowo dominującymi składnikami krystalicznymi popiołu lotnego z węgla kamiennego są kwarc i mullit; w znacznie mniejszych ilościach występują w nich związki żelaza, najczęściej w postaci tlenków hematytu i magnetytu, oraz tlenki wapnia i magnezu, siarczan wapnia, najczęściej jako anhydryt i bassanit, węglany wapnia w postaci kalcytu i waterytu oraz resztki niespalonego węgla w postaci koksików.

Tablica 6. Składniki krystaliczne popiołów lotnych  
Table 6. Crystalline components of fly ashes

Nazwa składnika	Nazwa chemiczna	Wzór
Kwarc	dwutlenek krzemu	SiO <sub>2</sub>
Mullit	krzemian glinu	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>
Hematyt	tlenek żelaza (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnetyt	tlenek żelaza (II i III)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Hercynit	glinian żelaza	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Tlenek wapnia	tlenek wapnia	CaO
Peryklaz	tlenek magnezu	MgO
Anhydryt	siarczan wapnia	CaSO <sub>4</sub>
Bassanit	siarczan wapnia półwodny	CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O
Kalcyt	węglan wapnia	CaCO <sub>3</sub>
Vateryt	węglan wapnia	CaCO <sub>3</sub>

Po dłuższym okresie przechowywania cementu CEM II żuźlowego i popiołowego, podobnie jak cementu CEM I, w nieodpowiednich warunkach, na przykład przy podwyższonej wilgotności otoczenia, zachodzi proces częściowej hydratacji-hydrolizy cementu oraz jego karbonatyzacji, zwany wietrzeniem cementu. Stopień zwietrzenia cementu wpływa w sposób znaczący na jego cechy użytkowe. Miernikiem tego rodzaju zmian w cemencie może być zwiększona zawartość wodorotlenku i węglanu wapnia. Obecność w cemencie tych składników można stwierdzić metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Należy jednak zaznaczyć, że zarówno do oznaczenia zawartości wodorotlenku, jak i węglanu wapnia w cemencie, dokładniejszą, ilościową metodą jest analiza termiczna (DTG, DTA i TG). Zestawienie krystalicznych produktów wietrzenia niepożądanych w cementach zawiera tablica 7.

Tablica 7. Produkty wietrzenia cementu  
Table 7. Products of weathering of cement

Nazwa składnika	Nazwa chemiczna	Wzór
Portlandyt	wodorotlenek wapnia	Ca(OH) <sub>2</sub>
Kalcyt	węglan wapnia	CaCO <sub>3</sub>

#### 4.2.3. Cement hutniczy CEM III

Zgodnie z PN-EN197-1 w cemencie hutniczym wyróżnia się 3 rodzaje (tablica 3):

- CEM III/A o zawartości klinkieru od 35% do 64% i żuźla wielkopiecowego od 36% do 65%,

- CEM III/B o zawartości klinkieru od 20% do 34% i żużla wielkopieczowego od 66% do 80%,
- CEM III/C o zawartości klinkieru od 5% do 19% i żużla wielkopieczowego od 81% do 95%.

## 5. Metodyka badań składu fazowego cementu powszechnego użytku

Najczęściej stosowanymi metodami instrumentalnymi do badań składu fazowego cementu są: rentgenowska analiza dyfrakcyjna, analiza termiczna i skaningowa mikroskopia elektronowa.

Najbardziej rozpowszechniona była i jest obecnie klasyczna analiza chemiczna. Jej wyniki są przedstawiane w postaci składu tlenkowego, na podstawie którego można obliczyć skład fazowy cementu według odpowiednich wzorów, na przykład Boque'a. Metody chemiczne to do tej pory metody normowe, mimo że są one dość pracochłonne. Jednak w najbliższym okresie planuje się wprowadzenie do normy europejskiej analizy dyfrakcyjnej jako metody alternatywnej wobec analizy chemicznej [16].

### 5.1. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna

Metoda rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej pozwala na określenie składu fazowego materiału na podstawie obrazu dyfrakcyjnego rozproszenia promieni rentgenowskich.

Każde ciało krystaliczne charakteryzuje się określonym zestawem odległości międzypłaszczyznowych ( $d$ ) swojej sieci krystalicznej i intensywności ( $I$ ) uzyskanych linii dyfrakcyjnych (refleksów) na dyfraktogramie.

Podstawą jakościowej rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej jest identyfikacja, przy wykorzystaniu wartości  $d$  i  $I$ , składników krystalicznych badanych materiałów – przez porównanie ich z wartościami  $d$  i  $I$  związków wzorcowych. Identyfikacji składu nieznanej próbki, na przykład cementu, dokonuje się przy wykorzystaniu wzorców zawierających wartości  $d$  i  $I$  składników cementu. W niniejszych badaniach wykorzystywany był zbiór wzorców JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* [17].

Z przeglądu metod rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej stosowanej w badaniach materiałowych [1, 3–6, 12–14, 18, 20] wyróżniono cztery następujące grupy:

- analiza z zastosowaniem wzorców zewnętrznych,
- analiza z zastosowaniem wzorców wewnętrznych,
- analiza z zastosowaniem promieniowania Comptona jako wzorca wewnętrznego,
- metoda z zastosowaniem symulacji komputerowej.

Analizy z zastosowaniem wzorca zewnętrznego i wewnętrznego są na ogół znane. Krótkiego omówienia wymagają natomiast dwie pozostałe metody.

Istota metody z zastosowaniem promieniowania Comptona polega na pośrednim pomiarze współczynnika osłabienia (absorpcji) przez pomiar współczynnika rozpraszania promieniowania niespójnego w fazie, a więc takiego, na które dyfrakcja nie ma wpływu [1, 18].

Skrócony wzór na intensywność ( $I_0$ ) bezwzględną promieniownia Comptona ma postać:

$$I_0 = \frac{K_c}{\mu}$$

gdzie:  $K_c$  – wszystkie wartości stałe w danych warunkach pomiarowych,  
 $\mu$  – masowy współczynnik osłabienia.

Stosunek intensywności refleksu dowolnego składnika  $p$  mieszaniny i intensywność rozproszonego promieniowania Comptona zależy prostoliniowo od zawartości tego składnika.

Odpowiednimi przystawkami do pomiaru promieniowania rozproszonego Comptona dysponuje obecnie jedynie kilka laboratoriów na świecie, co ogranicza szerokie wprowadzenie tej metody.

Dużym ograniczeniem rentgenowskich metod ilościowej analizy fazowej jest konieczność posiadania substancji wzorcowych o identycznej charakterystyce strukturalnej jak substancje badane. Zmienność składu chemicznego i struktury wielu minerałów i ich grup, w tym również składników cementu, w niektórych przypadkach wyklucza możliwość uzyskania odpowiedniego wzorca.

Niedogodności te mogą być usunięte przez symulowanie dyfraktogramów minerałów o założonych z góry cechach chemicznych i strukturalnych. Odpowiednie programy komputerowe pozwalają mieszać ze sobą składniki w odpowiednich proporcjach, uwzględniając przy tym liczne czynniki wpływające na intensywność refleksów. Intensywności względne obliczone przy wykorzystaniu komputera służą do uzyskania krzywych zależności intensywności wybranych refleksów od zawartości procentowej faz mineralnych.

Zgodnie z danymi X Kongresu Chemii Cementu największe możliwości wprowadzenia szybkiej oceny składu cementu do praktyki budowlanej stwarza rentgenowska analiza dyfrakcyjna z zastosowaniem symulacji komputerowej, znana pod nazwą metody Rietvelda [19]. Przykładowe dane z literatury dotyczące dokładności pomiarów zawartości czterech głównych składników cementu w ich modelowych mieszkankach wykonanych metodą Rietvelda zamieszczono w tablicy 8. Dane te są średnią z pięciu pomiarów [19].

W stosunkowo niedalekiej przyszłości metoda ta pozwoli na oznaczanie ilościowe w cemencie wszystkich jego składników. Pomiar będzie mógł być w pełni zautomatyzowany, dokładny, łatwy do dokumentacji i stosunkowo szybki.

Jednak na potrzeby szeroko pojętej praktyki budowlanej do stosunkowo szybkiej oceny jakości cementu często wystarczające są wyniki jakościowej, rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej z uwzględnieniem intensywności wybranych refleksów składników cementu. Pozwalają one bowiem na analizę jakościową składu fazowego badanego cementu i wyznaczenie wzajemnych proporcji poszczególnych faz na podstawie intensywności ich wybranych refleksów na dyfraktogramie. W wielu przypadkach jest to wystarczające do szybkiej oceny jakości cementu. W metodzie opracowanej w ITB [4, 6] oznacza się wybrane odległości międzypłaszczyznowe, zwane inaczej refleksami, poszczególnych składników cementu. Wartości te są wyrażone w jednostkach długości, angströmach ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) lub nanometrach ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), a ich intensywność bezwzględną określają jednostki umowne. Intensywność względną refleksów oblicza się



w stosunku do najsilniejszego refleksu na dyfraktogramie głównej fazy cementu – alitu, którego intensywność przyjmuje się jako 100-procentową. Pomiar prowadzi się w zakresie od  $6^\circ$  do  $66^\circ$  w skali  $2\theta$ . Metoda ma charakter porównawczy, gdyż dane uzyskane z analizy porównuje się z danymi przyjętego wzorca.

Tablica 8. Porównanie rzeczywistej zawartości czterech głównych faz cementu w mieszaninach modelowych z oznaczeniem ich metodą Rietvelda [19]

Table 8. The comparison of real content of four principal phases of cement in models with determination by Rietveld method [19]

Składnik mieszaniny	Rzeczywista zawartość składnika % masy	Oznaczona zawartość % masy	Odchylenie standardowe
Alit	65	64,8	0,9
Belit	20	20,8	0,8
C <sub>3</sub> A	10	9,6	0,6
C <sub>4</sub> AF	5	4,8	0,6
Alit	55	55,3	1,1
Belit	25	25,4	1,2
C <sub>3</sub> A	10	9,7	0,6
C <sub>4</sub> AF	10	9,6	0,6
Alit	70	69,9	0,7
Belit	15	15,7	0,8
C <sub>3</sub> A	5	5,0	0,6
C <sub>4</sub> AF	10	9,4	0,9

Próbki przeznaczone do badania muszą być dostarczone w oddzielnych, szczelnych opakowaniach (pojemnikach lub torbach foliowych), oznakowanych w sposób jednoznaczny. Masa pojedynczej próbki powinna wynosić nie mniej niż 250 g. Przyjęcie próbek cementów przeznaczonych do badania odbywa się protokołarnie, zgodnie z ogólnie obowiązującymi procedurami przyjęcia próbek, z zaznaczeniem rodzaju próbek cementu i ich ilości.

Z dostarczonej próbki należy pobrać metodą „kwartowanie” 20–25 g cementu (co odpowiada objętości około 6–8 cm<sup>3</sup>) za pomocą dozownika o objętości nie mniejszej niż 8 cm<sup>3</sup>. Pobraną próbkę należy przesiać przez sito o boku oczka kwadratowego 0,04 mm, a potem pozostałość utrzeć w młynku lub moździerzu agatowym, tak aby próbka przeszła w całości przez sito. Przesiany cement należy przesypać do naczynia lub torebki foliowej ze szczelnym zamknięciem, odpowiednio oznaczyć, a następnie pobrać zeń cement w ilości około 1 g do wykonania preparatu proszkowego. Preparat proszkowy wykonuje się przez umieszczenie tak przygotowanego cementu w specjalnie przeznaczony do tego celu kuwecie. Pozostałość próbki cementu należy przechowywać w szczelnym opakowaniu jeszcze przez dwa miesiące lub dłużej od czasu ukończenia badań, zgodnie z życzeniem zleciodawcy, do ewentualnych powtórzeń.

Pomiar prowadzi się na aparaturze do rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, zwanej dyfraktometrem rentgenowskim.



Przed przystąpieniem do badań należy wykonać wszystkie czynności wstępne przewidziane w instrukcji stanowiskowej dyfraktometru rentgenowskiego. W ITB dyfraktometrem takim jest TUR-M62. Następnie należy umieścić przygotowany preparat z próbki cementu w dyfraktometrze i zaprogramować warunki pomiaru, które w przypadku tego aparatu w odniesieniu do badań cementu są następujące:

- rodzaj promieniowania i filtru:  $\text{CuK}\alpha$ /monochromator,
- napięcie i natężenie prądu lampy rtg: 40 kV/ 20 mA,
- rodzaj licznika: BDS-7,
- krok: 0,05 s,
- stała czasowa: 5 s.

Z każdej próbki cementu wykonuje się minimum 2 dyfraktogramy. Na uzyskanych dyfraktogramach należy oznaczyć wartości odległości międzypłaszczyznowych  $d$ , refleksów diagnostycznych i ich intensywności bezwzględne  $I$ . Na każdym dyfraktogramie należy zapisać oznaczenie próbki.

### 5.1.1. Zestawienie i analiza wyników badań

#### 5.1.1.1. Cement CEM I

Należy wykonać identyfikację składników na podstawie ich wybranych refleksów diagnostycznych na dwóch dyfraktogramach próbki, korzystając z kart JCPDS (tablica 9). Przykładowy schematyczny dyfraktogram cementu zobrazowano na rysunku 1.

Tablica 9. Zestawienie numerów kart JCPDS do identyfikacji składników cementu  
Table 9. Numbers of JCPDS cards for identification of cement components

Wyróżniony składnik	Numer karty JCPDS [17]
Krzemian trójwapniowy	13-272
Krzemian dwuwapniowy	9-351
Glinian trójwapniowy	8-5
Glinożelazian czterowapniowy	11-124
Tlenek wapnia	4-777
Tlenek magnezu	4-829
Gips	6-46
Bassanit	24-1068
Anhydryt	6-226

W cemencie CEM I dodatkowo mogą występować składniki niepożądane w postaci popiołu lotnego, żużla i/lub produktów wietrzenia cementu. W składzie fazowym cementu mogą wtedy występować ich składniki krystaliczne. Zestawienie numerów kart JCPDS tych składników podano w tablicy 10.

Wyniki rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej badanego cementu dotyczące intensywności wybranych refleksów diagnostycznych uzyskuje się jako średnią z dwóch pomiarów. Następnie należy obliczyć stosunek intensywności tych refleksów do intensywności refleksu alitu o  $d = 2,776 \text{ \AA}$ , przyjętej za 100-procentową, oznaczając je jako wskaźniki alitowe poszczególnych składników badanego cementu  $W_{AC}$ . Przykład takiego zapisu podano w tablicy 11.

Tablica 10. Zestawienie numerów kart JCPDS składników niepożądanych w cemencie CEM I  
 Table 10. Numbers of JCPDS cards of undesirable components in cement CEM I

Wyróżniony składnik	Numer karty JCPDS
Kwarc	5-0490
Mullit	15-776
Gehlenit	9-0216
Akermanit	4-681
Merwinit	25-160
Diopsyd	11-654
Portlandyt	4-0733
Kalcyt	5-0586

Tablica 11. Charakterystyka składu fazowego na przykładzie cementu CEM I, obliczona na podstawie wartości stosunku intensywności ( $I$ ) wybranych refleksów diagnostycznych do wybranego refleksu alitu ( $W_{AC}$  – wskaźniki alitowe badanego cementu)

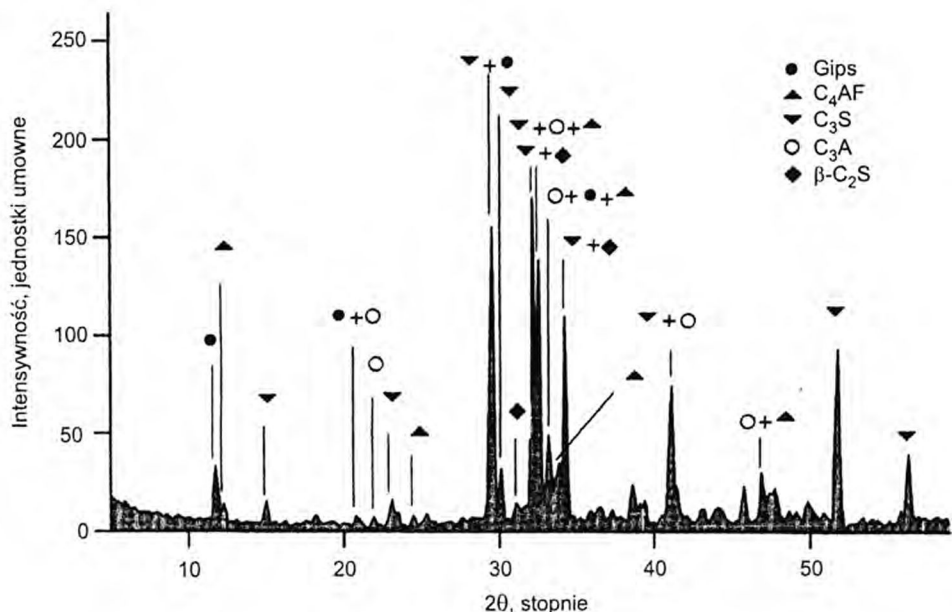
Table 11. The characteristics of phase composition of chosen cement CEM I on the basis of values presenting the ratio of intensity of chosen diagnostic reflections to the chosen alite reflection (index  $W_{AC}$ )

Faza	$d, \text{Å}$	$I$ , jednostki umowne	$W_{AC}$ , % względny
Alit + belit	2,776	826	100
Alit + belit	2,744	687	83
$C_3A$	2,700	482	58
$C_4AF$	2,630	190	23
CaO	2,405	72	9
MgO	2,106	94	11
Alit	1,768	431	52
Gips	7,560	246	30
Bassanit	6,010	167	20
Anhydryt	3,490	89	11
Kwarc	3,343	0	0
Mullit	3,428	0	0

Tablica 12. Porównanie wskaźników alitowych badanego cementu CEM I ( $W_{AC}$ ) ze wskaźnikami alitowymi cementu CEM I ( $W_A$ ), przyjętymi jako wzorcowe

Table 12. Comparison of alite indexes of tested cement CEM I ( $W_{AC}$ ) with alite standard indexes of CEM I ( $W_A$ )

Faza	$d, \text{Å}$	$W_{AC}$ , % względny	$W_A$ , % względny
Alit + belit	2,776	100	100
Alit + belit	2,744	83	> 55
$C_3A$	2,700	58	10–60
$C_4AF$	2,630	23	13–40
CaO	2,405	9	< 12
MgO	2,106	11	< 20
Alit	1,768	52	> 30
Gips	7,560	30	≤ 30
Bassanit	6,010	20	≤ 25
Anhydryt	3,490	11	≤ 12
Kwarc	3,343	0	0
Mullit	3,428	0	0



Rys. 1. Schematyczny dyfraktogram cementu CEM I  
 Fig. 1. Diffractogram of cement CEM I

Analiza wyników obejmuje porównanie uzyskanych danych – wskaźników alitowych badanego cementu  $W_{AC}$  – z przyjętym wzorcem dla CEM I, dla którego graniczne wartości stosunku intensywności wybranych refleksów diagnostycznych faz krystalicznych, oznaczone wskaźnikami  $W_A$ , podano w tabelicy 12.

Z porównania wartości wskaźników  $W_{AC}$  i  $W_A$  wynika, że badany cement mieści się w granicach wskaźników alitowych wzorca przyjętego dla cementów CEM I.

#### 5.1.1.2. Cement CEM II żuźlowy i CEM III hutniczy

Przygotowanie próbek i wykonanie dyfraktogramów cementów CEM II żuźlowych i CEM III hutniczych jest identyczne jak w przypadku cementów CEM I.

Uzyskane wyniki rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej badanego cementu dotyczące wybranych refleksów diagnostycznych należy zapisać w tabelicy jako średnią z dwóch pomiarów, a następnie obliczyć stosunek intensywności tych refleksów do intensywności refleksu alitu o  $d = 2,776 \text{ \AA}$ , przyjętej za 100-procentową, oznaczając go jako  $W_{ACZ}$  dla cementów żuźlowych i hutniczych. Dodatkowo w przypadku cementów CEM II żuźlowych i CEM III hutniczych należy obliczyć wskaźnik żuźlowy – z wartości ilorazu intensywności podniesionego tła w zakresie kątowym  $S_1$  przy  $2\theta = 30,6$  stopnia i  $S_2$  przy  $2\theta = 22,6$  stopnia. Wartość ilorazu  $S_1/S_2$  oznaczono jako wskaźnik żuźlowy  $S_Z$ , który jest miarą zawartości żużla w cemencie żuźlowym [15, 16]. Może też on być wykorzystany w celu oszacowania zawartości żużla w cemencie hutniczym. Przykładowe zapisy wartości wskaźników alitowych i wskaźnika żuźlowego cementów modelowych CEM II żuźlowych i hutniczych podano w tabelicy 13.

Tablica 13. Zbiorcze zestawienie wybranych wskaźników alitowych ( $W_{ACZ}$ ) i wskaźnika żuźlowego ( $S_z$ ) modelowych cementów żuźlowych i hutniczych

Table 13. Comparison of alite indexes ( $W_{ACZ}$ ) and slag indexes ( $S_z$ ) for model slag cements

Skład cementu modelowego, % masy		Wybrane wskaźniki alitowe żuźlowych i hutniczych cementów modelowych, % względny					Wskaźnik żuźlowy $S_z$
cement	żużel	alit 2,776	alit+belit 2,744	$C_3A$ 2,700	$C_4AF$ 2,63	alit 1,766	
100	0	100	90	36	29	48	<1,0
80	20	100	95	39	33	50	1,12
70	30	100	79	35	31	42	1,30
60	40	100	88	42	34	44	1,70
50	50	100	93	41	38	43	1,79
30	70	100	99	54	48	46	1,85
20	80	100	85	56	45	44	1,93
0	100	–	–	–	–	–	2,03
Wzorzec CEM I 100	0	100	> 55	10–60	13–40	> 30	< 1,0

Z wykonanych analiz dyfrakcyjnych modelowych cementów żuźlowych CEM II wynika, że można ocenić ich jakość na podstawie wybranych wskaźników alitowych w odniesieniu do czterech podstawowych faz klinkieru: alitu, belitu, glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego, określić jakościowo rodzaj zastosowanego regulatora czasu wiązania oraz oszacować zawartość żużla na podstawie wartości wskaźnika żuźlowego w tych cementach. Wartości wskaźników alitowych dla czterech podstawowych faz klinkieru mieszczą się w granicach przyjętych dla wzorca cementu CEM I [16] oprócz wskaźnika alitowego w odniesieniu do  $C_4AF$ , który przekracza wartość przyjętą dla wzorca od 5% do 8% w zależności od zawartości żużla. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

Wartość wskaźnika żuźlowego w żuźlowych cementach modelowych o zawartości żużla od 6% do 20%, odpowiadających cementowi portlandzkiemu żuźłowemu CEM II/A-S, zawiera się w granicach od 1,0 do 1,12, a w cementach modelowych o zawartości żużla od 21% do 35%, których odpowiednikiem może być CEM II/B-S, w granicach od 1,12 do 1,36. Wartość wskaźnika żuźlowego w cementach hutniczych wynosi powyżej 1,36 w zależności od zawartości żużla.

Wszystkie zamieszczone dane dotyczące szacowania procentowej zawartości żużla w cementach CEM II żuźlowych i CEM III hutniczych uzyskano, stosując jeden rodzaj żużla wielkopieczowego (Dąbrowa Górnicza).

Uzyskane wyniki [16] pozwalają oszacować procentową zawartość żużla w cementach CEM II (żuźlowym) na podstawie wskaźnika żuźlowego  $S_z$  według zależności:

$$\hat{Z} = 75,16 \cdot S_z - 65,99 \quad (2)$$

przy współczynniku korelacji  $r = 0,935$ ,  
gdzie:  $\hat{Z}$  – zawartość żużla, % m/m,  
 $S_z$  – wskaźnik żuźlowy.

Dodatkowo oszacowano skład cementów hutniczych na przykładzie dwóch cementów produkcji krajowej CEM III/A (Górażdże i Odra). Ze względu na charakter badań wykonano z tych cementów po sześć dyfraktogramów. Zbiorcze, uśrednione zestawienie wybranych wskaźników zamieszczono w tablicy 14.

Tablica 14. Zbiorcze zestawienie wybranych wskaźników alitowych dwóch cementów hutniczych CEM III/A

Table 14. Comparison of alite indexes for two cements CEM III/A

Oznaczenie cementu CEM III/A		Wybrane wskaźniki alitowe żuźlowych cementów modelowych CEM II, % względny					Wskaźnik żuźłowy $S_z$
cement	żuźel	alit 2,776	alit+belit 2,744	$C_3A$ 2,700	$C_4AF$ 2,63	alit 1,766	
Górażdże	od 36,0%	100	79	42	34	43	1,48
Odra	do 65%	100	89	67	41	47	1,49
Wzorzec CEM I	100	100	> 55	10–60	13–40	> 30	< 1,0

Wartości wskaźników alitowych z czterech podstawowych faz klinkieru mieszczą się w granicach przyjętych dla wzorca cementu CEM I [16], oprócz wskaźników alitowych cementu CEM III/A Odra w odniesieniu do  $C_3A$  i  $C_4AF$ , które przekraczają wartość przyjętą dla wzorca odpowiednio o 7% i 1%. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

Obliczono także zawartość żuźła w obu cementach hutniczych – z zależności uzyskanej z danych doświadczalnych, wykorzystując wartość wskaźnika żuźłowego. W cemencie CEM III/A Górażdże zawartość żuźła wyniosła 45,0% masy, a w cemencie CEM III/A Odra 46,0% masy. Wartości te mieszczą się w granicach zawartości żuźła, zgodnie z PN-EN 197-1, która w przypadku tych cementów przewiduje zawartość żuźła w granicach od 36% do 65% masy.

#### 5.1.1.3. Cement CEM II popiołowy

Przygotowanie próbek i wykonanie dyfraktogramów w przypadku cementów CEM II popiołowych jest identyczne jak dla cementów CEM I.

Wyniki rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej badanego cementu dotyczące intensywności wybranych refleksów diagnostycznych uzyskuje się jako średnią z dwóch pomiarów, z której oblicza się stosunek intensywności tych refleksów do intensywności refleksu alitu o  $d = 2,776 \text{ \AA}$ , przyjętej za 100-procentową, oznaczając go jako  $W_{ACP}$  w przypadku cementów popiołowych. Przykładowe zapisy wartości wskaźników alitowych cementów modelowych CEM II popiołowych podano w tablicy 15. Dane te uzyskano z 6 pomiarów każdej próbki cementu.

Wartości wskaźników alitowych czterech podstawowych faz klinkieru mieszczą się w granicach przyjętych dla wzorca cementu CEM I [16].

Szacowania procentowej zawartości popiołu lotnego w cemencie ( $P$ ) dokonuje się na podstawie sumy intensywności refleksów diagnostycznych kwarcu ( $d = 4,26 \text{ \AA}$  i  $d = 3,34 \text{ \AA}$  według zależności uzyskanej z danych doświadczalnych:

$$P = 0,102 \sum I (d = 4,26 \text{ i } 3,34 \text{ \AA}) - 8,20$$

przy współczynniku korelacji  $r = 0,993$ ,

gdzie:  $P$  – zawartość popiołu w cemencie, % m/m,

$\Sigma I (d=4,26 \text{ i } 3,34 \text{ \AA})$  – suma intensywności refleksów kwarcu  $d=4,26 \text{ \AA}$  i  $d=3,34 \text{ \AA}$ , jednostki umowne.

Tablica 15. Zbiorcze zestawienie wybranych wskaźników alitowych modelowych cementów popiołowych CEM II ( $W_{ACP}$ )

Table 15. Comparison of alite indexes for model fly ash cements CEM II ( $W_{ACP}$ )

Skład cementu modelowego, % masy		Wybrane wskaźniki alitowe modelowych cementów popiołowych CEM II, % względny						
cement	popiół	alit 2,776	alit+belit 2,744	$C_3A$ 2,700	$C_4AF$ 2,63	alit 1,766	kwarc 3,343	mullit 3,390
100	0	100	89	34	27	45	0	0
94	6	100	96	40	31	53	17	16
80	20	100	87	36	26	44	21	17
79	21	100	98	45	30	58	26	21
65	35	100	88	47	32	51	43	31
Wzorzec CEM I 100	0	100	> 55	10–60	13–40	> 30	–	–

\* W celu oszacowania zawartości popiołu lotnego wprowadzono wskaźnik alitowy w odniesieniu do kwarcu, pochodzącego z dodatku popiołu lotnego. W przypadku cementu CEM II/A-V zawiera się on w granicach od 17% do 21%, a w przypadku cementu CEM II/B-V od 25% do 45% względnych.

Wszystkie zamieszczone dane dotyczące szacowania procentowej zawartości popiołu w cementach CEM II uzyskano, stosując jeden rodzaj popiołu lotnego z węgla kamiennego (Kozienice).

## 5.2. Analiza termiczna (DTG, DTA i TG) [10, 16, 21, 22]

Termiczna analiza różnicowa, oznaczana międzynarodowym skrótem DTA – *Differential Thermal Analysis*, polega na rejestrowaniu efektów energetycznych występujących w badanej próbce podczas ogrzewania lub chłodzenia, określanych w stosunku do substancji termicznie obojętnej.

W metodzie DTA rejestruje się różnicę ( $\Delta T$ ) między temperaturą próbki badanej ( $T_p$ ) a temperaturą próbki wzorcowej ( $T_s$ ) w czasie ich ogrzewania lub studzenia odbywającego się z określoną, stałą szybkością. Substancja wzorcowa w badanym zakresie temperatury musi być termicznie inerta, a jej właściwości fizyczne, w szczególności przewodnictwo cieplne i gęstość, powinny być możliwie zbliżone do odpowiednich właściwości badanej próbki. Najczęściej stosowanymi substancjami wzorcowymi są tlenek glinu ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), MgO i prażony kaolinit.

Termogravimetria, w skrócie TG, polega na rejestrowaniu zmian masy substancji podczas jej ogrzewania lub studzenia. Na krzywej termogravimetrycznej (TG) notuje się



zmiany masy próbki w miligramach w sposób ciągły, jako funkcję temperatury ( $T$ ) lub czasu ( $t$ )

$$W = f(T \text{ lub } t)$$

Podobnie jak w termicznej analizie różnicowej (DTA) kształt krzywych TG jest zależny od warunków pomiaru: szybkości ogrzewania, masy i kształtu próbki, rodzaju atmosfery gazowej w piecu itp. Stopnie lub przegięcie na krzywej TG są często trudne do rozróżnienia, dlatego stosuje się jej różniczkowanie. Po zróżniczkowaniu krzywej TG otrzymuje się krzywą DTG – pierwszą pochodną krzywej zmiany masy, która w zestawieniu z krzywymi DTA i TG ułatwia rozróżnienie i rozdzielanie nakładających się na siebie pików odpowiadających efektom na krzywej DTA i towarzyszącym im ubytkom masy.

W badaniu powyższą metodą oznacza się wybrane składniki cementu – produkty hydratacji-hydrolizy w postaci wodorotlenku wapnia, węglanu wapnia, zawartości wody związanej w uwodnionym i/lub uwodnionych siarczanach (VI) wapnia, dodawanych do cementu jako regulator czasu wiązania oraz straty przy prażeniu. Zawartość tych składników oznacza się w procentach masy. Pomiar prowadzi się w zakresie temperatury od 20°C do 1000°C. Dane uzyskane z analizy porównuje się z danymi przyjętego wzorca w odniesieniu do zawartości wodorotlenku i węglanu wapnia oraz wody związanej w regulatorze czasu wiązania, a w odniesieniu do straty przy prażeniu – z wymaganiami PN-EN 197-1. Na potrzeby tych badań pomiar prowadzono w urządzeniu do analizy termicznej (DTG, DTA i TG) o nazwie derywatograf, produkcji węgierskiej, przy następujących warunkach pomiaru:

- masa badanej próbki: 750 mg,
- czułość DTG, DTA i TG: 1/10, 1/5, 100,
- substancja termicznie obojętna:  $Al_2O_3$ ,
- rodzaj tygli: platynowe,
- szybkość nagrzewu pieca: 10°C/min,
- atmosfera w piecu: powietrze.

Na otrzymanym termogramie badanego cementu należy zaznaczyć i opisać na krzywych DTG i DTA temperaturę maksimum efektów termicznych ( $T_m$ ) w °C, związanych z rozkładem wybranych składników i obliczyć towarzyszące tym efektom zmiany masy na krzywej TG w procentach.

Jako wynik badania przyjmuje się dane uzyskane z termogramu analizowanej próbki cementu. Dotyczy to zawartości następujących składników badanego cementu: wody związanej w regulatorze czasu wiązania, wodorotlenku wapnia i węglanu wapnia oraz całkowitej straty masy do 1000°C, którą przyjmuje się jako stratę przy prażeniu. Należy jednak zaznaczyć, że aktualna norma [22] dotycząca oznaczania strat przy prażeniu podaje temperaturę 950 ± 25°C. W związku z tym w wykonywanych badaniach należy zaznaczyć temperaturę, w której oznaczono stratę przy prażeniu.

Do obliczenia zawartości wody związanej w regulatorze czasu wiązania oblicza się ubytek masy na krzywej TG termogramu w zakresie temperatur od 20°C do 200°C. Pozostałe składniki oblicza się jako iloczyny ubytku masy na krzywej TG towarzyszące odpowiednim efektom endotermicznym rozkładu tych składników, pomnożone przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne (tablica 16).

Tablica 16. Reakcje rozkładu termicznego wybranych składników powstających przy wietrzeniu cementu oraz wartości ich współczynników stechiometrycznych  
 Table 16. Thermal decomposition reactions of chosen components resulting from cement weathering and their stoichiometric factors

Reakcje rozkładu termicznego wodorotlenku i węgla wapnia	Współczynnik stechiometryczny
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	4,11
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	2,27

### 5.2.1. Cementy CEM I

Analiza wyników obejmuje porównanie uzyskanych danych z wzorcem przyjętym dla cementu CEM I. Uzyskane wyniki w odniesieniu do straty przy prażeniu porównuje się z wymaganiem PN-EN 197-1, zgodnie z którym strata wynosi  $\leq 5\%$ , a w odniesieniu do pozostałych składników – z wynikami przyjętego wzorca cementu CEM I. Wymagania te, sformułowane na podstawie wyników badań doświadczalnych prowadzonych w ITB, są następujące:

- zawartość wody związanej w regulatorze czasu wiązania  $\leq 1,6\%$ ,
- zawartość wodorotlenku wapnia  $\leq 2,0\%$ ,
- zawartość węgla wapnia  $\leq 3,0\%$ .

### 5.2.2. Cementy CEM II żuźlowe i CEM III hutnicze [9, 21]

Z danych pochodzących z literatury i doświadczeń własnych wynika, że istnieje możliwość oszacowania zawartości żuźla w cementach żuźlowych i hutniczych na podstawie wartości przyrostu masy próbki rejestrowanego na krzywej TG, któremu w przypadku badanego żuźla towarzyszą dwa efekty egzotermiczne o temperaturze maksimum ( $T_m$ ) w zakresie: pierwszy efekt od  $820^\circ\text{C}$  do  $850^\circ\text{C}$ , drugi efekt od  $900^\circ\text{C}$  do  $925^\circ\text{C}$ .

Z danych doświadczalnych wynika [16], że przy zawartości od 10% do 30% żuźla w cementzie przyrost masy na krzywej TG jest jednakowy i wynosi 0,1%. W próbkach o zawartości 10% i 20% żuźla na krzywej DTA nie zaznaczają się dwa egzoefekty związane z przemianą fazy szklistej w fazy krystaliczne. Efekty te, o  $T_m$   $820^\circ\text{C}$  i  $925^\circ\text{C}$ , pojawiają się dopiero przy zawartości 30% żuźla. Wzrost zawartości żuźla w modelowych próbkach cementu, poczynając od 40% aż do 70% o kolejne 10%, powoduje wzrost przyrostu masy o 0,1%, i tak przy zawartości 40% żuźla przyrost ten wynosi 0,2%, przy 50% żuźla odpowiednio 0,3%, przy 60% żuźla – 0,4%, przy 70% i 80% żuźla jednakowo 0,5% oraz przy 90% i 100% żuźla także jednakowo – 0,7%. Zróżnicowane zawartości żuźla sprawiają, że  $T_m$  efektów egzotermicznych na krzywej DTA są także zróżnicowane, co może być pomocne przy szacowaniu zawartości żuźla w próbce cementu żuźlowego, poczynając od 30-procentowej zawartości żuźla (tablica 17).

Przy zastosowanych warunkach pomiaru metoda analizy termicznej (DTG, DTA i TG) jest przydatna do szacowania zawartości żuźla w portlandzkich cementach żuźlowych CEM II/B-S, w których zawartość żuźla zawiera się w granicach od 21% do 35% m/m. Może być także wykorzystana do szacowania większej zawartości żuźla, na przykład w cementie hutniczym CEM III.

Należy jednak zaznaczyć, że cementy modelowe były wykonane z jednym rodzajem krajowego granulowanego żużla wielkopieczowego, który charakteryzował się przyrostem masy w zakresie 740°C–1000°C równym 0,7%. Z badań wykonywanych wcześniej w Zakładzie Badań Strukturalnych ITB [23] wynikało, że żużle stosowane w latach osiemdziesiątych jako dodatek do cementu, pochodzące z różnych hut krajowych lub różnych partii żużla nawet z tej samej huty, charakteryzowały się zróżnicowanym przyrostem masy w tym zakresie temperatury, wynoszącym od 0,5% do 1,3%. Z tego względu laboratorium wykonujące oznaczenia zawartości żużla w cementach powinno systematycznie wykonywać wzorcowe termogramy żużli wielkopieczowych stosowanych do cementów krajowych oraz odpowiednie termogramy cementów modelowych z tymi żużlami.

Tablica 17. Wyniki analizy termicznej modelowych cementów CEM II żużlowych i CEM III hutniczych  
Table 17. The experimental data of thermal differential analysis for model cements CEM II and CEM III

Zawartość składników, % m/m		Przyrost masy, % w temp. od 740°C do 1000°C	Ubytek masy, % w temp. od 20°C do 740°C	T <sub>m</sub> dwóch egzoefektów na DTA, °C	
cement	żużel			I	II
100	0	0	1,3	–	–
90	10	0,1	1,7	–	–
80	20	0,1	1,7	–	–
70	30	0,1	1,6	820	925
60	40	0,2	1,7	825	925
50	50	0,3	1,6	825	920
40	60	0,4	1,7	830	920
30	70	0,5	1,7	835	910
20	80	0,5	1,7	835	905
10	90	0,7	1,7	840	905
0	100	0,7	2,2	850	900

### 5.2.3. Cement CEM II popiołowy

Do szacowania zawartości popiołu w modelowych cementach popiołowych wytypowano wartość ubytku masy na krzywej TG, powstającej na skutek spalania drobnych cząstek niespalonego węgla w popiele. Wartość tego ubytku w popiele potraktowano jako 100% i odnoszono do niej wartości ubytków masy próbek uzyskane z badań cementów modelowych o różnej zawartości popiołu. Wyniki badań zestawiono w tablicy 18.

Na podstawie wyników analizy termicznej modelowych cementów popiołowych można oszacować zawartość popiołu w cemencie, poczynając już od 6%. Różnica w oszacowaniu zawartości popiołu w stosunku do rzeczywistej zawiera się w granicach od 1% do 4% m/m. Dodatkowym sprawdzeniem obecności popiołu w cemencie jest wyraźnie zaznaczający się efekt egzotermiczny na krzywej DTA, którego temperatura maksimum (*T<sub>m</sub>*) zależy od zawartości popiołu w próbce. Przy wartości 6% popiołu *T<sub>m</sub>* tego egzoefektu wynosi 510°C i odpowiednio przy większych zawartościach popiołu, od 20% do 35%, wzrasta od 520°C do 535°C. *T<sub>m</sub>* tego efektu w próbce popiołu z węgla kamiennego zastosowanego w badanych próbkach modelowych zaznacza się w temperaturze 650°C. W mieszanekach modelowych efektowi temu towarzyszy zazwyczaj przyrost masy na krzywej TG

związany z tworzeniem się węglanu wapnia, powstającego z obecnego w cemencie wodorotlenku wapnia z tlenkiem węgla (IV). Z tego względu dokładność oznaczenia zawartości popiołu w cemencie tą metodą można by zwiększyć, wykonując dodatkowy pomiar w atmosferze gazu obojętnego.

Tablica 18. Zawartość popiołu lotnego z węgla kamiennego w modelowych cementach popiołowych CEM II obliczona na podstawie wyników analizy termicznej (DTG, DTA i TG)

Table 18. The content of fly ash in model fly ash cements CEM II on the basis of thermal differential analysis results (DTG, DTA i TG)

Oznaczenie próbki	Zawartość popiołu, % m/m	Ubytek masy próbki związany ze spalaniem zawartego w niej węgla, % m/m	Ogólna strata prażenia, % m/m	Obliczona zawartość popiołu w próbce, % m/m
Popiół lotny	100	2,5	2,6	100
Cement CEM I	0	0	1,4	0
Cement modelowy	6	0,2	1,5	8,0
Cement modelowy	20	0,4	1,6	16,0
Cement modelowy	21	0,5	1,6	20,0
Cement modelowy	35	0,8	1,7	32,0

Podobnie jak w przypadku cementów modelowych z dodatkiem żużli, modelowe cementy popiołowe były wykonywane z jednym rodzajem popiołu lotnego krzemionkowego, który charakteryzował się 2,6-procentową ogólną stratą przy prażeniu i 2,5-procentowym ubytkiem masy związanym ze spalaniem zawartego w nim węgla. Z badań wykonywanych wcześniej w Zakładzie Badań Strukturalnych ITB [24] wynikało, że popioły z różnych elektrociepłowni stosowane w latach osiemdziesiątych jako dodatki do cementów charakteryzowały się ubytkiem masy związanym z utlenianiem resztek niespalonego węgla w ilości od 0,3% do 2,2%. Wyjątek stanowił jedynie nietypowy popiół (EC Lublin), w którym wartość ta wynosiła 7,1%. Wartość straty przy prażeniu w przypadku tych popiołów zawierała się w granicach od 1,1% do 5,5%, a w przypadku nietypowego popiołu z EC Lublin wynosiła 19,6% masy.

Biorąc pod uwagę podane wyniki badań, laboratorium wykonujące oznaczenia popiołu w cementach powinno systematycznie wykonywać termogramy popiołów stosowanych do cementów oraz odpowiednie wzorce cementów modelowych z tymi popiołami.

### 5.3. Mikroskopia skaningowa [3, 10, 16, 23-25]

W elektronowym mikroskopie skaningowym, w skrócie SEM, wiązka elektronowa o małej średnicy bombarduje, omiatając w sposób kolejno-liniowy próbkę, i wywołuje emisję elektronów wtórnych lub jeszcze inne zjawiska, na przykład generację promieni rentgenowskich, promieni widzialnych, elektronów elastycznie odbitych, elektronów Augera. Część energii wiązki jest zamieniana na energię cieplną, traconą na podgrzanie próbki.

Wszystkie emitowane rodzaje promieniowania są kolejno wykorzystywane do tworzenia sygnału, który odpowiednio wzmocniony umożliwia obserwacje lub pomiar parametrów charakteryzujących właściwości fizyczne badanego materiału.



Elektronowe mikroskopy skaningowe, w skrócie SEM, charakteryzują się wielokrotnie większą głębią ostrości oraz możliwością uzyskania znacznie większych powiększeń od mikroskopów optycznych. W SEM można uzyskać powiększenie badanych powierzchni w zakresie od 20 do 100 000 razy. Jednakże optymalne, maksymalne powiększenie użyteczne w odniesieniu do preparatów proszkowych wykonanych z cementu, popiołu i żużla oraz ich mieszanin, przy którym uzyskuje się odpowiedniej jakości obraz, wynosi około 10 000 razy. Przy większych powiększeniach bez zastosowania specjalnej preparatyki i odpowiednich warunków obserwacji nie uzyskuje się z reguły obrazów zawierających więcej szczegółów.

Elektronowe mikroskopy skaningowe dają jednoznaczny i stosunkowo łatwy do interpretacji obraz. W mikroskopie typu JSM-35C ograniczona jest jedynie wielkość preparatów, która nie powinna przekraczać wymiarów  $\phi = 10$  mm i grubości 3 mm.

Próbkę o odpowiedniej wielkości przykleja się do stolika preparatowego. Przy brzegach powleka się ją specjalną, przewodzącą emulsją, która umożliwia lepsze odprowadzenie ładunku elektrycznego z badanej próbki do stolika preparatowego.

Bardziej złożona jest preparatyka materiałów charakteryzujących się dużą opornością elektryczną, na przykład cementów, popiołów, żużli, zacinów, zapraw czy betonów, gdyż utrudnione jest szybkie odprowadzenie ładunku z badanej powierzchni, co powoduje zakłócenie w obserwacji obrazu. Polepszenie warunków przewodzenia na całej powierzchni preparatu uzyskuje się przez naparowanie na powierzchnię próbki cienkiej warstwy metalu, zazwyczaj złota lub platyny. Grubość tej warstwy zawiera się w granicach 200–800 Å.

Do badań cementu bez dodatków i z różnymi dodatkami stosuje się preparaty proszkowe. Najlepsze efekty uzyskuje się przez rozproszenie na sucho próbki cementu na stoliku preparatowym pokrytym cienką warstwą odpowiedniego kleju. Stolik taki z naniesioną na jego powierzchnię próbką napyla się złotem w specjalnym urządzeniu o nazwie *fine coat*.

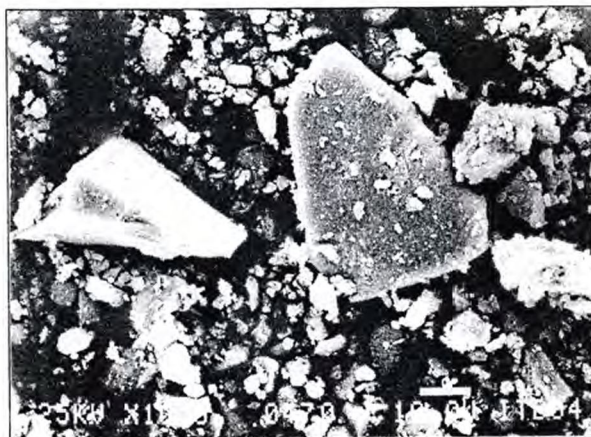
Badania cementu w SEM są szczególnie przydatne do stwierdzenia w nim obecności dodatków typu wielkopieczowego żużla granulowanego i/lub popiołów lotnych [10, 16, 23, 24]. Wielkopieczowy żużel granulowany występuje w bardzo charakterystycznych morfologicznie okruchach szkliska, przeważnie o przełamie muszlowym. Obecność popiołu lotnego w cemencie stwierdza się na podstawie obecności charakterystycznych cząstek kulistych o zróżnicowanych wymiarach. Obserwacje mikroskopowe cementu w SEM pozwalają także na pomiar wielkości poszczególnych ziarn i wyróżnieniu ziarn o wielkości dominującej.

Przygotowanie próbek do badań w SEM jest następujące:

Z próbki cementu, dodatkowo nie domielanej, pobiera się około 1 g na badania mikroskopowe w SEM. Z próbki tej wykonuje się preparat proszkowy na stoliku preparatowym pokrytym cienką warstwą szybko schnącego kleju (np. Hermol). Cement osadza się na powierzchni kleju przez posypywanie. Nadmiar cząstek cementu z powierzchni preparatu usuwa się strumieniem powietrza z dmuchawki dentystycznej. Zalecany zakres stosowanych powiększeń to 400x i 1000x. Obserwacje w celu oszacowania zawartości ziarn żużla lub popiołu prowadzi się przy powiększeniu 1000x na minimum 30 polach widzenia.

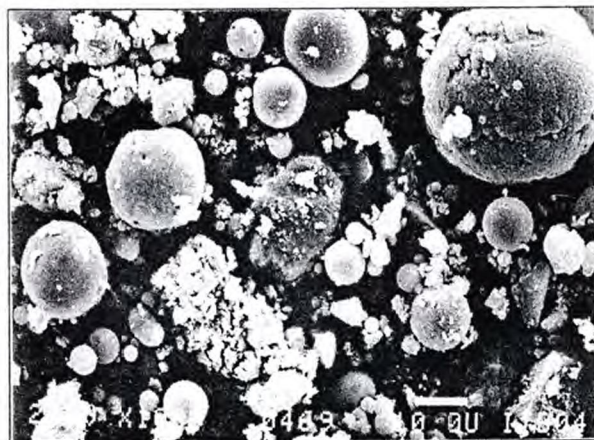
### 5.3.1. Zestawienie i analiza wyników badań

Na podstawie analizy w SEM cementów CEM I oraz CEM II żużlowego i popiołowego można stwierdzić obecność lub brak popiołu i żużla w cementach CEM I, a także oszacować zawartość tych składników w cementach CEM II żużlowym i popiołowym. Okruchy żużla w preparacie proszkowym modelowego cementu o zawartości 50% żużla zobrazowano na rysunku 2, a utwory kuliste popiołu lotnego w preparacie z modelowego cementu o zawartości 50% popiołu pokazano na rysunku 3.



Rys. 2. Modelowy cement żużlowy o 50-procentowej zawartości żużla, preparat proszkowy, SEM, pow. 1000x

Fig. 2. Model slag cement with 50% slag content, powdered preparation, SEM, enlargement x1000



Rys. 3. Modelowy cement popiołowy o 50-procentowej zawartości popiołu lotnego z węgla kamiennego, preparat proszkowy, SEM, pow. 1000x

Fig. 3. Model fly ash cement with 50% siliceous fly ash content, powdered preparation, SEM, enlargement: x1000



Pomocnicze dane przydatne do oszacowania zawartości żużla w cemencie CEM II żużlowym zestawiono w tablicy 19.

Tablica 19. Wyniki obserwacji w SEM modelowych cementów żużlowych oraz cementu fabrycznego CEM II/B-S

Table 19. The results of scanning electron microscope analysis (SEM) of model slag cements and cement CEM II/B-S

Oznaczenie próbki Zawartość składników, % masy		Liczba ziaren żużla w 30 polach widzenia, sztuki	Liczba ziaren w pojedynczym polu widzenia, sztuki	
cementu	żużla		min.	maks.
90	10	94	1	5
80	20	91	0	9
70	30	157	2	8
50	50	132	1	10
CEM II/B-S		199	4	15

W preparatach liczono ziarna żużla o wielkości  $\geq 10 \mu\text{m}$ . Metoda ta nadaje się przede wszystkim do stwierdzenia obecności żużla; wyniki obserwacji mogą być pomocne przy szacowaniu jego zawartości z wykorzystaniem wyników badań innymi metodami.

Dane przydatne do oszacowania zawartości popiołu lotnego z węgla kamiennego w cemencie CEM II popiołowym zestawiono w tablicy 20.

Tablica 20. Wyniki obserwacji w SEM modelowych cementów popiołowych CEM II

Table 20. The results of scanning electron microscope analysis (SEM) of model fly ash cements CEM II

Oznaczenie próbki Zawartość składników, % masy		Liczba cząstek kulistych w 30 polach widzenia, sztuki	Liczba pól bez cząstek kulistych w 30 polach widzenia, sztuki	Liczba cząstek kulistych w pojedynczym polu widzenia, sztuki	
cement	popiół			min.	maks.
94	6	42	10	1	4
80	20	90	3	1	13
65	35	449	0	7	28
50	50	687	0	12	40

Średnice zliczanych cząstek kulistych zawierały się w granicach od  $0,5 \mu\text{m}$  do  $45 \mu\text{m}$ ; dominowały średnice  $10 \mu\text{m}$ . Analiza w SEM nadaje się do stwierdzenia obecności popiołu lotnego w cemencie i może być pomocna przy szacowaniu jego zawartości w cementach od 6% wzwyż, przy porównywaniu z wynikami badań za pomocą innych metod.

## 5. Ocena wyników badań składu fazowego cementu powszechnego użytku

1. Ocena składu fazowego cementów CEM I, CEM II żuźlowych i popiołowych oraz CEM III hutniczych obejmuje wyniki badań uzyskane metodami rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, analizy termicznej i skaningowej mikroskopii elektronowej.

2. W odniesieniu do cementów CEM I skład ocenia się na podstawie:

- wartości wskaźników alitowych  $W_{AC}$  czterech podstawowych faz klinkieru: alitu, belitu, glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego oraz wskaźników alitowych w odniesieniu do odmian siarczanu wapnia, dodawanych do cementu jako regulator czasu wiązania; ich wartości powinny się zawierać w granicach ich odpowiedników dla przyjętego wzorca cementu CEM I ( $W_A$ ) uzyskanego na podstawie wyników badań doświadczalnych;
- stwierdzenia lub wykluczenia obecności składników niepożądanych w cemencie CEM I, takich jak kwarc, mullit, żużel oraz węglan i wodorotlenek wapnia w ilości odbiegającej od przyjętego wzorca CEM I. Składniki te mogą być oznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej i/lub analizy termicznej. Wyniki analizy termicznej porównuje się z wzorcem przyjętym dla CEM I. Wymagania te, ustalone na podstawie wyników badań doświadczalnych, są następujące:

- zawartość wody związanej w regulatorze czasu wiązania  $\leq 1,6\%$ ,
- zawartość wodorotlenku wapnia  $\leq 2,0\%$ ,
- zawartość węglanu wapnia  $\leq 3,0\%$ .

Dodatkowo można porównać straty przy prażeniu z wymaganiem PN-EN197-1, (ograniczenie straty przy prażeniu wynosi  $\leq 5,0\%$ ). Obecność lub brak niepożądanych składników w postaci popiołu i żużla może być stwierdzona w SEM.

3. W odniesieniu do cementów CEM II żuźlowych i CEM III hutniczych ich skład fazowy ocenia się na podstawie:

- wartości wskaźników alitowych dla cementów żuźlowych ( $W_{ACZ}$ ) czterech podstawowych faz klinkieru: alitu, belitu, glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego oraz wskaźników alitowych w odniesieniu do odmian siarczanu wapnia, dodawanych do cementu jako regulator czasu wiązania. Wartości tych wskaźników powinny się zawierać w granicach ich odpowiedników dla cementu CEM I. Należy jednak zaznaczyć, że zarówno w cementach modelowych, jak i w cementach handlowych o ponad 30-procentowej zawartości żużla stwierdza się nieznaczny wzrost wskaźników alitowych w odniesieniu do glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego w stosunku do wskaźników alitowych tych faz w przyjętym wzorcu dla CEM I. Sprawa ta wymaga dalszych badań;

- wartości wskaźnika żuźlowego ( $S_z$ ), który jest miarą zawartości żużla w cemencie. W przypadku CEM II/A-S  $S_z$  zawiera się w granicach od 1,0 do 1,12, dla CEM II/B-S od 1,12 do 1,36; w przypadku cementów hutniczych wartość tego wskaźnika wynosi powyżej 1,36 i jest uzależniona od zawartości żużla w badanym cemencie. Bezwzględna, procentową zawartość żużla w cemencie CEM II można oszacować na podstawie zależności uzyskanej z danych doświadczalnych:

$$\hat{Z} = 75,16 \cdot S_z - 65,99$$

przy współczynniku korelacji  $r = 0,935$ ,

gdzie:  $\hat{Z}$  – zawartość żużla, % m/m;  $S_z$  – wskaźnik żuźlowy.

- Zawartość żużla w cementach CEM II/B-S i CEM III hutniczych można oszacować na podstawie wartości przyrostu masy próbki w zakresie temperatury od 740°C do 1000°C oraz obecności dwóch efektów egzotermicznych o  $T_m$  w temperaturze od 820°C do 825°C i 925°C.

- Obecność żużla w cemencie można też stwierdzić bezpośrednio i oszacować jego zawartość w preparacie proszkowym w SEM, prowadząc obserwacje przy powiększeniu 1000x w wybranych losowo 30 polach widzenia.

4. Skład cementów popiołowych ocenia się także na podstawie:

- wartości wskaźników alitowych dla cementów popiołowych ( $W_{ACP}$ ) czterech podstawowych faz klinkieru: alitu, belitu, glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego oraz wskaźników alitowych w odniesieniu do odmian siarczanu wapnia, dodawanych do cementu jako regulator czasu wiązania. Wartości tych wskaźników powinny się zawierać w granicach ich odpowiedników dla cementu CEM I. W przypadku tych cementów wprowadzono dodatkowo wskaźnik alitowy w odniesieniu do kwarcu, pochodzącego z dodatku popiołu lotnego. Dla cementu CEM II/A-V powinien on wynosić od 17% do 21% względnych, a dla cementu CEM II/B-V od 25% do 45% względnych;

- bezwzględną zawartość popiołu lotnego w cemencie można oszacować na podstawie sumy intensywności dwóch refleksów kwarcu o  $d = 4,26 \text{ \AA}$  i  $3,43 \text{ \AA}$ , zgodnie z zależnością uzyskaną z danych doświadczalnych:

$$P = 0,102 \sum I (d = 4,26 \text{ i } 3,34 \text{ \AA}) - 8,20$$

przy współczynniku korelacji  $r = 0,993$ ,

gdzie:  $P$  – zawartość popiołu w cemencie, % m/m,

$\sum I (d = 4,26 \text{ i } 3,34 \text{ \AA})$  – suma intensywności refleksów kwarcu  $d = 4,26 \text{ \AA}$   
i  $d = 3,34 \text{ \AA}$ , jednostki umowne;

- zawartość popiołu w cemencie można też oszacować na podstawie ubytku masy próbki, związanego ze spalaniem pozostałości węgla w popiele dodanym do cementu. W przypadku cementu CEM II/A-V ubytek ten zawiera się w granicach od 0,2% do 0,4%. Towarzyszy mu efekt egzotermiczny o  $T_m$  od 510°C do 520°C. W przypadku cementu CEM II/B-V ubytek ten mieści się w granicach od 0,5% do 0,8%. Towarzyszy mu efekt egzotermiczny o  $T_m$  od 520°C do 535°C.

Obecność popiołu w cemencie można też stwierdzić i oszacować jego zawartość w preparacie proszkowym w SEM, prowadząc obserwacje przy powiększeniu 1000x w 30 polach widzenia wybranych losowo.

## Bibliografia

- [1] Jarmontowicz A.: Wyznaczanie współczynników osłabienia stosowanych w rentgenowskiej analizie jakościowej cementów portlandzkich. *Cement Wapno Gips*, 12, 1987, s. 276–277
- [2] Jarmontowicz A., Krzywobłocka-Laurów R: Skład mineralogiczny cementów portlandzkich marki 35 bez i z dodatkami, Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Instytut Techniki Budowlanej wobec aktualnych zadań budownictwa”, Warszawa 1988, s. 222–234

- [3] Jarmontowicz A.: Możliwość stwierdzenia dodatków popiołów lotnych i żużli wielkopieczowych w cementach portlandzkich 35 metodą rentgenograficzną. Arch. Inż. Łąd. 1988, t. 34, z. 2, s. 235–242
- [4] Krzywobłocka-Laurów R: Rentgenowska analiza dyfrakcyjna cementu. Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Łądowej. MAT-BUD 2000. 3. Konf. Nauk.-Tech. Kraków-Mogilany, 28–30.06.2000 Kraków, Wyd. Inż. Łąd. Polit. Krak., Kraków 2000, s. 192–199
- [5] Jarmontowicz A., Krzywobłocka-Laurów R: Instrukcja ITB nr 322 Oznaczenie zawartości glinianu trójwapniowego w cementach portlandzkich 35 metodą rentgenograficzną. ITB, Warszawa 1991
- [6] Krzywobłocka-Laurów R: Instrukcja ITB nr 370 Oznaczenie składu fazowego cementów powszechnego użytku CEM I. ITB, Warszawa 2002
- [7] Krzywobłocka-Laurów R., Siemaszko-Lotkowska D.: Instrukcja ITB nr 419 Oznaczenie składu fazowego cementów powszechnego użytku, Warszawa 2006 (w druku)
- [8] ASTM 1365-98 Standard Test Methods for the Quantitative XRD of Certain Phases of Portland Cement Clinkers: tricalcium aluminate, ferrite and periclase
- [9] Krzywobłocka-Laurów R.: Estimation of Quality of Cement CEM I on the Basis of Phase Composition. Mat. US-Poland Workshop on Diagnostics of Concrete Materials and Structures for Infrastructure Facilities, Warszawa 17–18.05.2004, s. 77–81
- [10] Metodyka kompleksowych badań laboratoryjnych betonów lekkich; praca zbiorowa pod redakcją naukową A. Jarmontowicz. ITB, Warszawa 1983
- [11] Przemysł cementowy w Polsce. Informator 2005, Stowarzyszenie Producentów Cementu i Wapna, Kraków 2005, s. 6–11 oraz dodatkowe informacje uzyskane w Biurze SPCiW
- [12] Taylor H. F. W.: Cement Chemistry. Wyd. Thomas Telford, London 1997
- [13] Lea's Chemistry of Cement and Concrete, pod red. P. C. Helwetta. Wyd. ARNOLD, London – Sydney – Auckland 1998
- [14] Kurdowski W.: Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991
- [15] Goswami G., Panigrahy P. K., Panda J. D.: Estimation of blastfurnace slag in blended cement by X-ray diffractometry. Advances in Cement Research, 1996, 8, No. 30, 67–71
- [16] Krzywobłocka-Laurów R, Siemaszko-Lotkowska D.: Opracowanie kompleksowej metody oceny składu fazowego cementów powszechnego użytku; praca badawcza ITB nr 1.1.2.41 (NB-57/04), 2004, maszynopis, biblioteka ITB
- [17] Powder Diffraction File. JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. USA, 1977
- [18] Wiewióra A.: Metodyczne podstawy rentgenowskiej, ilościowej analizy minerałów. Konf. Nauk.-Techn. „Rola badań laboratoryjnych w poszukiwaniu złóż ropy naftowej i gazu ziemnego”, Serock 1982, s. 66
- [19] Neubauer J., Pollman H., Meyer H.: Quantitative X-ray Analysis of OPC Clinkier by Rietveld Refinement. Mat. X Kongresu Chemii Cementu, Szwecja 1997
- [20] Stutzman P. E.: Guide for X-Ray Powder Diffraction Analysis of Portland Cement and Clinker. U.S. Department of Commerce, Gaithersburg 1996
- [21] MacKenzie R. C.: Differential Thermal Analysis. Vol. 1 i 2, Ac. Press, London a. N. York 1970
- [22] PN-EN 196-2: 31 sierpień 2005 (U): Metody badania cementu. Część 2: Analiza chemiczna cementu, p. 7: Oznaczenie straty przy prażeniu
- [23] Krzywobłocka-Laurów R.: Określenie składu fazowego żużli stosowanych jako dodatek do cementu portlandzkiego; praca badawcza ITB nr NM-29, 1987, maszynopis, biblioteka ITB

- [24] Krzywobłocka-Laurów R.: Określenie składu fazowego składników krystalicznych popiołów z węgla kamiennych; praca badawcza ITB nr NM-27, maszynopis, biblioteka ITB
- [25] Helmuth R.: Fly Ash in Cement and Concrete. PCA, USA, 1987

#### DETERMINATION AND ESTIMATION OF PHASE COMPOSITION OF BASIC COMMON USE CEMENTS

For ensuring the appropriate quality of products incorporating cement, the knowledge of cement phase composition is required. The results of standard tests often do not allow for definitive conclusions concerning cement phase composition and thus cement quality. In recent years, the new types of cements containing significant amounts of different additives such as: blastfurnace slag (S), fly ash (V – siliceous, W – calcareous), powdered limestone (L), silica fume (D) etc. were introduced to the market. Therefore the knowledge of real cement phase composition is very useful for proper application of cement binder. For this reason, there is advisable to develop the test methods, allowing for relative quick and accurate determination of phase composition and type of used additives. Recently the blastfurnace slag and fly ash are the most frequently used additives. Methods for determination and estimation of cements phase composition and content of slag and fly ash are presented in this paper. Instrumental methods such as: X-ray diffractometry (XRD), thermal differential analysis (DTG, DTA and TG) and scanning electron microscope analysis (SEM), were presented.

*Praca wpłynęła do Redakcji 25 IV 2006*