
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 33
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok XI

Warszawa–Opole 2018

MIKOŁAJ OSTROWSKI*

Wpływ powierzchni właściwej granulowanego żużla wielkopiecowego i współczynnika w/c na rozwój wytrzymałości cementów hutniczych

Słowa kluczowe: cement hutniczy, granulowany żużel wielkopiecowy, rozdrobnienie, wytrzymałość.

W niniejszym artykule omówiono wpływ rozdrobnienia granulowanego żużla wielkopiecowego na wytrzymałości cementów hutniczych. Do badań stosowano zmielony granulowany żużel wielkopiecowy o powierzchni właściwej 3800, 4500 i 6000 cm²/g według Blaine'a. Jako materiał odniesienia wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5R. Cementy do badań sporządzono poprzez zmieszanie cementu CEM I z dodatkiem 50–70% masy żużla. Sporządzone cementy badano przy różnym współczynniku wodno-cementowym w/c, obniżając go do wartości 0,4 i 0,3. W celu uzyskania wymaganej konsystencji zastosowano domieszkę upłynniającą nowej generacji. Analizowano wytrzymałość normową zapraw po 2, 7, 28 i 90 dniach twardnienia. Wyniki badań potwierdziły, że wzrost rozdrobnienia żużla bardzo efektywnie kształtuje wytrzymałość cementów hutniczych.

1. Wstęp

Wzrastająca w ostatnich latach produkcja cementów z dużym udziałem składników głównych, innych niż klinkier portlandzki, spowodowana jest w znacznej mierze dążeniem obniżenia emisji CO₂ z przemysłu cementowego. Wpisuje się to w strategię zrównoważonego rozwoju przemysłu cementowego [1–3]. Korzyści ekonomiczno-ekologiczne z produkcji cementów wieloskładnikowych wynikają również z wykorzystania ubocznych produktów przemysłu hutniczego.

Granulowany żużel wielkopiecowy jest produktem ubocznym w procesie wielkopiecowym podczas produkcji surówki żelaza. Na tonę wyprodukowanej surówki powstaje ok. 300 kg żużla [2]. Granulowany żużel wielkopiecowy uzyskiwa-

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

ny jest w wyniku gwałtownego schłodzenia stopionego żużla wielkopieczowego. Wykazuje utajone właściwości hydrauliczne. Stosowany jest jako główny składnik cementu i dodatek typu II do betonu, znacząco wpływając na właściwości cementów wytwarzanych z jego udziałem [4–7].

Cementy zawierające w swoim składzie granulowany żużel wielkopieczowy wykazują, w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I, mniejszą dynamikę narastania wytrzymałości do 28 dni oraz znaczny przyrost wytrzymałości po dłuższym okresie twardnienia, uzależniony od zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego w cemencie i stopnia jego rozdrobnienia. Wzrost zawartości żużla obniża wytrzymałość wczesną cementów, korzystnie kształtując wytrzymałość po 28 dniach i po dłuższym okresie twardnienia [5, 8].

Wzrost aktywności hydraulicznej i dynamiki narastania wytrzymałości cementów hutniczych w wyniku zwiększenia rozdrobnienia wynika z różnego udziału granulowanego żużla wielkopieczowego i klinkieru portlandzkiego w procesie hydratacji i twardnienia cementów żużlowych [10–14]. Stwierdzono, że przy udziale żużla wielkopieczowego w składzie cementu do 50% decydujący wpływ na wytrzymałość, szczególnie początkową, ma rozdrobnienie klinkieru. Jeśli udział procentowy żużla w cemencie jest dominujący (zawartość > 50%), wzrasta znaczenie i wpływ rozdrobnienia granulowanego żużla wielkopieczowego.

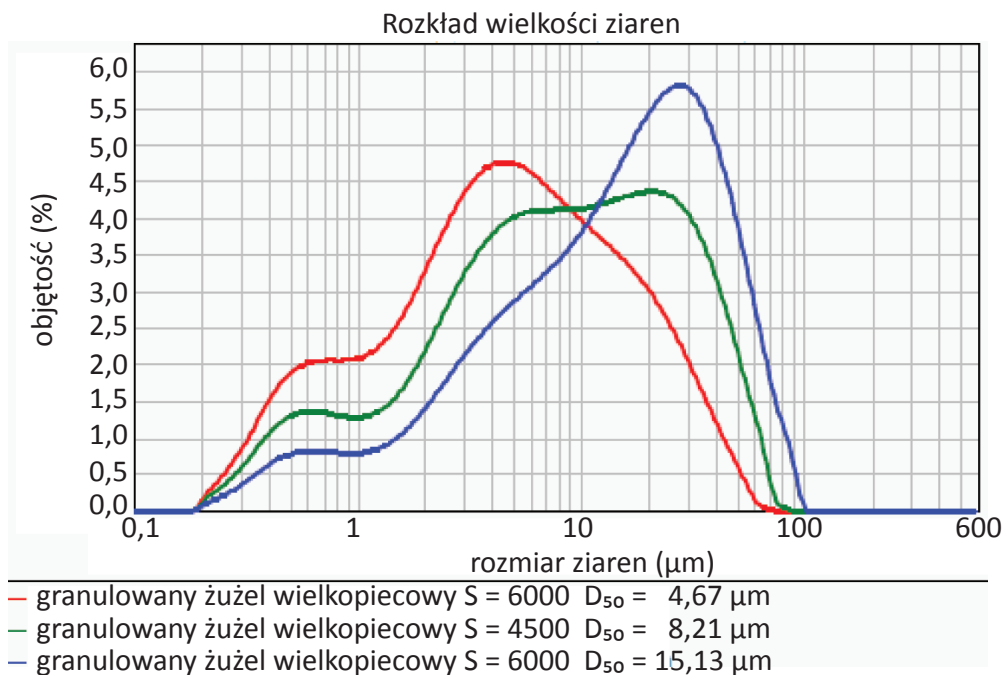
Nowoczesne technologie mielenia cementów do bardzo wysokich powierzchni właściwych pozwalają na skuteczną aktywację granulowanego żużla wielkopieczowego poprzez wzrost rozdrobnienia, zapewniając jednocześnie stałość cech jakościowych żużla i efektywność procesu mielenia pod względem energochłonności [15, 9].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wytrzymałości cementów hutniczych uzyskanych przez zmieszanie CEM I z granulowanym żużlem wielkopieczowym o powierzchni właściwej 3800, 4500 i 6000 cm²/g według Blaine'a. Badano cementy z dodatkiem 50 i 70% żużla. Badano również zaprawy o współczynniku wodno-cementowym $w/c = 0,4$ i $0,3$.

2. Materiały i zakres badań

Przedmiot badań stanowiły cementy CEM III/A, B zawierające 50 i 70% masy mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego. Badania prowadzono na normowych zaprawach cementowych o współczynniku wodno-cementowym $w/c = 0,5$ oraz na zaprawach z $w/c = 0,4$ i $0,3$, przy równoczesnym stosowaniu superplastyfikatora. Cementy przygotowano wspólnie, mieszając składniki; wstępnie zmielony klinkier portlandzki z określonym dodatkiem gipsu, który stanowi tzw. półprodukt CEM I w technologii produkcji cementów hutniczych w systemie mieszania składników, oraz oddzielnie zmielony granulowany żużel wielkopieczowy. Właściwości fizyczne cementów do badań podano w tabeli 4.

Skład granulometryczny żużla po procesie aktywacji przez przemiał podano na rycinie 1.



Źródło: Ryc. 1–5 – opracowanie własne.

Ryc.1. Rozkład ziarnowy granulowanego żużla wielkopiecowego o powierzchni właściwej 3800, 4500 i 6000 cm^2/g – krzywe różniczkowe

Wzrost rozdrobnienia żużla o powierzchni właściwej 3800–6000 cm^2/g zapewnia obniżenie wartości D_{50} z 15,13 μm do 4,67 μm .

Stosowany granulowany żużel wielkopiecowy spełniał wymagania norm PN-EN 197-1:2012 [N1] oraz PN-EN 15167-1:2007 [N2] odpowiednio dla granulowanego żużla wielkopiecowego, jako składnika głównego cementów powszechnego użytku i dodatku typu II do betonu. Skład tlenkowy i zawartość fazy szklistej granulowanego żużla wielkopiecowego podano w tabeli 1. Skład chemiczny półproduktu CEM I oraz cementu referencyjnego CEM I 42,5 podano w tabeli 2.

Tabela 1

Skład granulowanego żużla wielkopiecowego oznaczony metodą XRF [N3]

Materiał	Udział składnika [% masy]										
	zawartość fazy szklistej	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3^*	S^{2-}	Na_2O	K_2O	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$
Granulowany żużel wielkopiecowy	98,60	38,40	7,77	0,99	43,69	5,77	1,12	0,37	0,53	0,54	0,88

* Całkowita zawartość siarki w przeliczeniu na SO_3 , uwzględniająca zawartość siarczków S^{2-} .

Tabela 2

Skład chemiczny półproduktu CEM I i referencyjnego cementu CEM I 42,5R oznaczony wg [N4]

Materiał	Udział składnika [% masy]									
	strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}
Półprodukt Cem I	1,83	19,10	4,61	2,40	64,37	1,14	5,14	0,07	0,75	0,56
CEM I 42,5R	4,85	19,34	5,26	2,28	62,56	1,59	2,75	0,12	0,68	0,57

Proces mieszania składników cementu przeprowadzono w poziomym, jednowalowym mieszalniku do pracy porcjowej WBH. Łącznie uzyskano 6 cementów, których skład zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Skład cementów do badań laboratoryjnych

Opis cementu	Składnik			
	półprodukt Cem I	granulowany żużel wielkopiecowy		
		a	b	c
		3800 cm ² /g	4500 cm ² /g	6000 cm ² /g
zawartość składnika [% masy]				
II	50	50		
III	30	70		

Źródło: Opracowanie własne.

Zakres badań obejmował oznaczenie: wytrzymałości i czasu wiązania cementów zgodnie z normą PN-EN 196-1:2016 [N5] i PN-EN 196-3:2011 [N6]; badania konsystencji świeżej zaprawy cementowej według PN-EN 1015-3:2000 [N7]. Na podstawie wyników badań określono wpływ zmielonego żużla o różnym stopniu rozdrobnienia na właściwości reologiczne i mechaniczne cementów (o udziale składników jak w tab. 4). Stosunek w/c w badanych zaprawach normowych wynosił 0,5. Badania przy obniżonym stosunku w/c prowadzono stosując domieszkę upłynniającą nowej generacji, opartą na eterze polikarboksylowym, w ilości zapewniającej konsystencję zaprawy, jak z cementu referencyjnego CEM I 42,5R. Wpływ obniżonego w/c badano dla cementów z żużlem o powierzchni właściwej 3800 cm²/g oraz dla cementu z 70% dodatkiem żużla o powierzchni właściwej 6000 cm²/g.

3. Wyniki badań

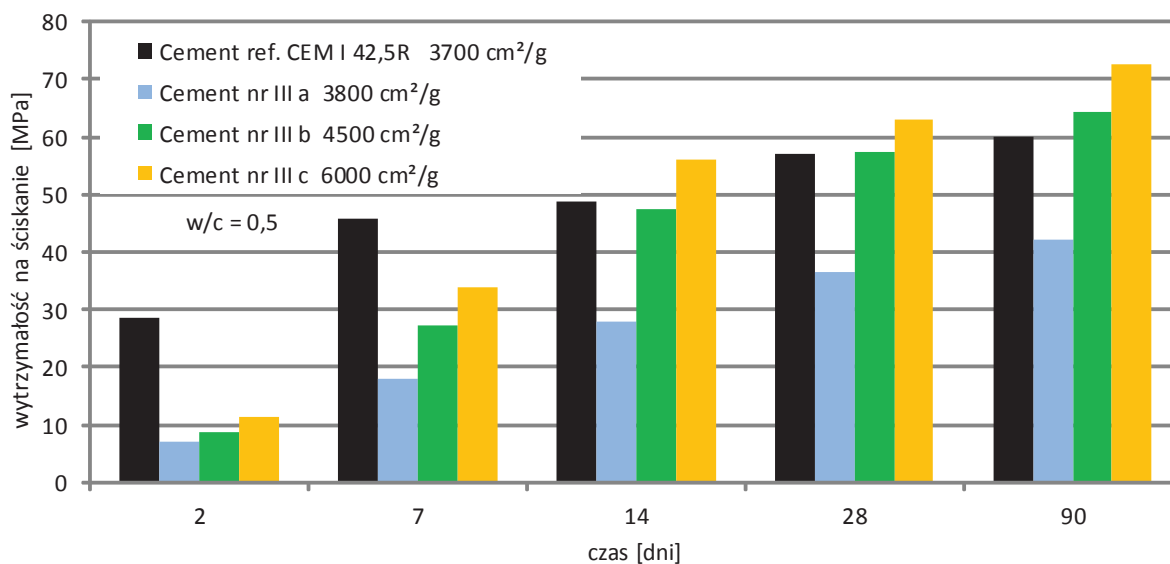
Wyniki oznaczenia wytrzymałości zapraw przedstawiono w tabeli 4 oraz na rycinach 2–5. Czasy wiązania, konsystencję i ilość dodatku superplastyfikatora podano w tabeli 5. Jako cement referencyjny, porównawczy, użyto CEM I 42,5R.

Tabela 4

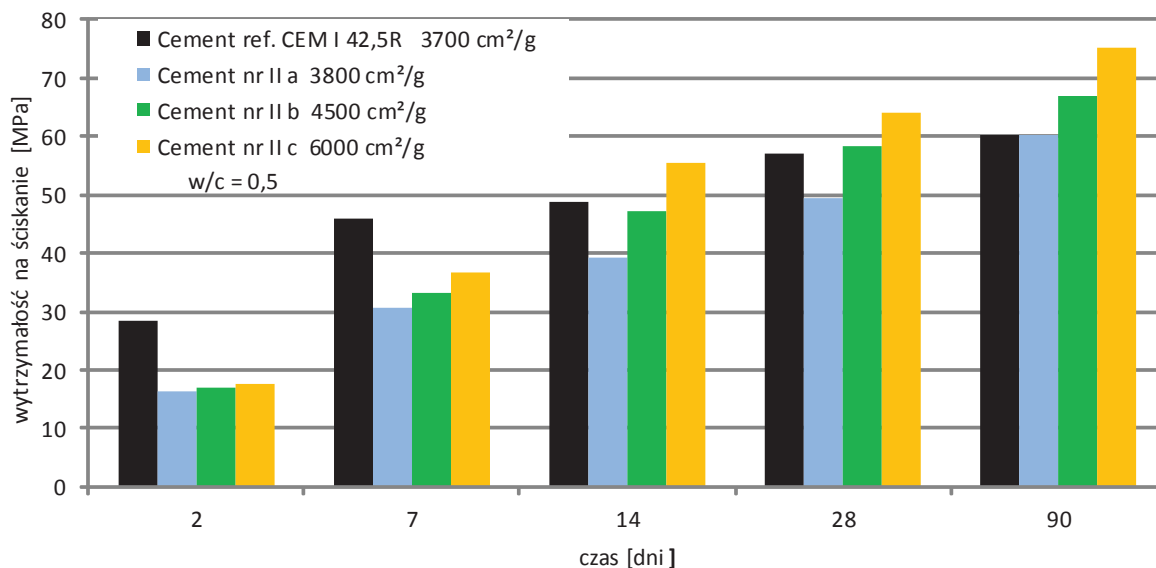
Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw cementowych

Opis cementu	Skład cementu	Wytrzymałość zapraw normowych na ściskanie [MPa]					w/c
		2 d	7 d	14 d	28 d	90 d	
II a	50% żużel; 50% Cem I	16,4	30,7	39,2	49,4	60,2	0,5
III a	70% żużel; 30% Cem I	7,2	17,9	27,9	36,4	42,3	
II b	50% żużel; 50% Cem I	16,9	33,1	47,2	58,4	66,9	
III b	70% żużel; 30% Cem I	8,9	27,2	47,6	57,3	64,4	
II c	50% żużel; 50% Cem I	17,6	36,7	55,6	64,2	75,1	
III c	70% żużel; 30% Cem I	11,5	33,8	55,9	63,1	72,7	
II a	50% żużel; 50% Cem I	20,0	50,3	61,0	74,8	87,8	0,4
III a	70% żużel; 30% Cem I	9,9	33,2	42,1	52,3	68,0	
II a	50% żużel; 50% Cem I	18,1	55,3	66,3	77,8	102,8	0,3
III a	70% żużel; 30% Cem I	9,4	42,7	52,9	64,7	88,3	
III c	70% żużel; 30% Cem I	17,1	65,2	85,2	100,1	113,1	

Źródło: Opracowanie własne.



Ryc. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw przygotowanych z cementów zawierających 70% granulowanego żużla wielkopieczowego

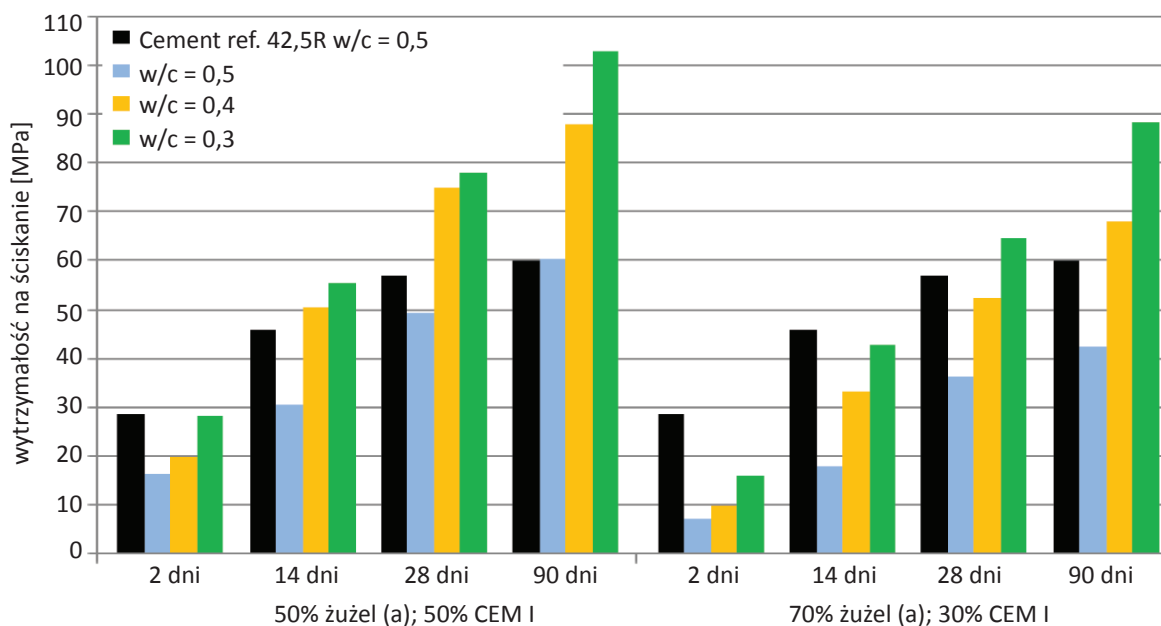


Ryc. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw przygotowanych z cementów zawierających 50% granulowanego żużla wielkopiecowego

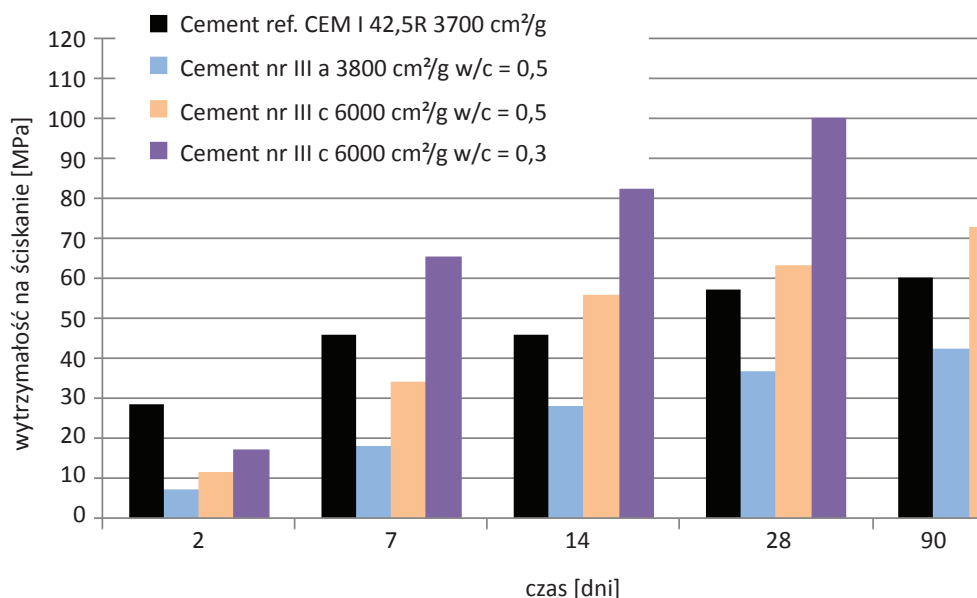
W cementach zawierających 70% zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego wzrost powierzchni właściwej żużla z 3800 do 6000 cm²/g poprawia każdą oznaczoną wytrzymałość (ryc. 2). Spadek wytrzymałości po 2 dniach twardnienia cementu III (c) zawierającego 70% żużla o powierzchni właściwej 6000 cm²/g w stosunku do CEM I jest wyraźnie niższy niż udział tego żużla w cemencie. Wytrzymałość cementu po 2 dniach twardnienia przekracza 10 MPa, wykazując w stosunku do cementu z udziałem żużla o powierzchni właściwej 3800 cm²/g 15% przyrost wytrzymałości. W późniejszym okresie dojrzewania obserwuje się znaczny przyrost wytrzymałości cementów z żużlem aktywowanym mechanicznie. Wytrzymałość cementu III (c) z 70% udziałem żużla o powierzchni właściwej 6000 cm²/g, po 7 dniach twardnienia, wynosi 75% wytrzymałości cementu referencyjnego CEM I 42,5 R, a już po 14 dniach wyraźnie ją przekracza. Cement III (c) zawierający żużel o powierzchni właściwej 6000 cm²/g spełnia wymagania normowe [N1] dla cementu hutniczego CEM III/B 52,5 L. Cement III (a) zawierający zmielony granulowany żużel wielkopiecowy o powierzchni właściwej 3800 cm²/g zapewnia klasę wytrzymałości cementu hutniczego CEM III/B 32,5N wg [N1].

Podane zależności dla cementu III (c) zawierającego 70% żużla aktywowanego o powierzchni właściwej 6000 cm²/g potwierdzają się dla cementu II zawierającego 50% żużla o powierzchni właściwej 6000 cm²/g. Wytrzymałość cementu spełnia wymagania klasy wytrzymałościowej cementu CEM III/A 52,5L, gwarantując wymagany poziom wytrzymałości wczesnej i bardzo wysoką dynamikę przyrostu wytrzymałości. Po 28 dniach twardnienia wytrzymałość cementu przekracza 60 MPa (ryc. 3).

Wytrzymałości cementów zawierających żużel o powierzchni właściwej 4500 cm²/g (b) potwierdzają zależności przedstawione dla cementów z żużlem 6000 cm²/g (c).



Ryc. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z 50 i 70% dodatkiem granulowanego żużla mielonego do powierzchni właściwej 3800 cm²/g, przy zmiennym współczynniku w/c



Ryc. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z 70% dodatkiem żużla o różnym współczynniku w/c i różnej powierzchni właściwej żużla

Wyniki badań zestawione na rycinach 2–5 potwierdzają wpływ wzrostu powierzchni właściwej żużla i równocześnie obniżonego współczynnika w/c na wytrzymałość cementów z dużą zawartością dodatków żużla. Wzrost powierzchni właściwej z 3800 do 6000 cm²/g cementu III, zawierającego 70% granulowanego

wanego żużla, poprawia wytrzymałość początkową po 2 dniach twardnienia o ok. 30% (ryc. 2). Obniżenie w/c z 0,5 do 0,3 poprawia wytrzymałość wczesną o dalsze 56% (ryc. 5). Łączny efekt poprawy wytrzymałości wczesnej po 2 dniach twardnienia wynikający ze wzrostu stopnia rozdrobnienia i obniżenia w/c wynosi ~140%. Wytrzymałość wczesna cementu wzrasta z 7,2 MPa do 17,1 MPa. Cement III (c) spełnia wymagania wytrzymałości wczesnej dla klasy 42,5 N.

Jeszcze efektywniej niż dla wytrzymałości początkowych, obserwuje się poprawę wytrzymałości w dłuższych okresach twardnienia zaprawy o obniżonym współczynniku wodno-cementowym, z cementu zawierającego aktywowany żużel wielkopiecowy. Szczególnie duży przyrost wytrzymałości zapraw obserwuje się po 7 dniach twardnienia, z 17,9 MPa dla zaprawy przy w/c = 0,5 i powierzchni właściwej granulowanego żużla 3800 cm²/g do 65,2 MPa dla zaprawy przy w/c = 0,3 i powierzchni właściwej żużla 6000 cm²/g. Podobny przyrost obserwujemy w zaprawach po 28 dniach twardnienia, w których wytrzymałość na ściskanie wyniosła 60 MPa dla w/c = 0,5 oraz 100 MPa dla w/c = 0,3. Zaprawy te wykazują dalszy bardzo duży przyrost wytrzymałości po 90 dniach twardnienia.

Tabela 5

*Czas wiązania cementu wg PN-EN 196-3+A1:2011 [N6]
i konsystencja zapraw wg PN-EN 1015-3:2000/A1:2005 [N7]*

Opis cementu	Skład cementu	Czas wiązania [min]		Rozpływ [cm]	w/c	Super-plastyfikator [% masy cem.]
		początek	koniec			
Referencyjny	CEM I 42,5R	162	210	17,5	0,5	-
IIa	50% żużel; 50% Cem I	284	364	22,8		
IIIa	70% żużel; 30% Cem I	443	563	23,9		
II c	50% żużel; 50% Cem I	215	278	21,1		
III c	70% żużel; 30% Cem I	235	295	22,8		
II a	50% żużel; 50% Cem I	-	-	17,5	0,4	0,4
III a	70% żużel; 30% Cem I	-	-	17,5		
II a	50% żużel; 50% Cem I	-	-	17,5	0,3	4,2
III a	70% żużel; 30% Cem I	-	-	17,5		
III c	70% żużel; 30% Cem I	-	-	17,5	0,3	4,4

Cem I – półprodukt, a – żużel 3800 cm²/g, c – żużel 6000 cm²/g.

4. Wnioski

Uzyskane wyniki wpływu aktywacji mechanicznej żużla i obniżonego współczynnika wodno-cementowego pozwalają zakładać możliwość projektowania betonów wysokich wartości BWW o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego.

Wyniki badań zestawione w tabeli 5 potwierdzają zależność poprawy urabialności zapraw z cementów z dodatkiem zmielonego żużla wielkopieczowego. Wraz ze wzrostem zawartości żużla w cemencie zwiększa się rozpliw zaprawy cementowej. Wyniki badań cech reologicznych zapraw z cementów z udziałem żużla wielkopieczowego, po aktywacji mechanicznej o stopniu rozdrobnienia $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$, potwierdzają te zależności. Czas wiązania cementów ulega znacznemu wydłużeniu, w miarę wzrostu zawartości granulowanego żużla o powierzchni właściwej $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Przemiał żużla do wyższych powierzchni właściwych powoduje, że opóźnienie czasu wiązania cementów jest zdecydowanie mniejsze względem powierzchni właściwej $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Zastosowanie superplastyfikatora nowej generacji przy tak niskim stosunku jak $w/c = 0,3$ umożliwiło uzyskanie konsystencji badanych cementów, porównywalnej do cementu referencyjnego.

Badania potwierdziły, że wzrost stopnia rozdrobnienia żużla efektywnie wpływa na wytrzymałość cementów żużlowych w początkowym okresie twardnienia i po długim okresie ich dojrzewania.

Zwiększenie rozdrobnienia żużla wielkopieczowego do powierzchni właściwej $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ i wskaźnika uziarnienia $D_{50} = 5 \text{ }\mu\text{m}$ znacząco zwiększa jego właściwości spoiwotwórcze. Efekt jest zauważalny już po 7 dniach dojrzewania zapraw cementowych.

Uzyskane wyniki badań wpływu aktywacji mechanicznej żużla i obniżenia współczynnika wodno-cementowego pozwalają zakładać możliwość projektowania betonów z wykorzystaniem cementów hutniczych o niskiej zawartości klinkieru portlandzkiego*.

Literatura

- [1] Grupa Robocza ds. Cementu Światowej Rady Biznesu ds. Zrównoważonego Rozwoju, <http://www.wbcds.org/Projects/Cement-Sustainability-Initiative> (20.12.2017).
- [2] Rola cementu w niskoemisyjnej gospodarce do 2050 r., www.cembureau.eu (20.12.2017).
- [3] V a r g a s J., H a l o g A., *Effective carbon emission reductions from using upgraded flyash in the cement industry*, „Journal of Cleaner Production” 2015, No. 103, s. 948–959.
- [4] S i d d i q u e R., *Waste Materials and By-Products in Concrete. Engineering Materials*, Springer, Indie 2008.
- [5] N e v i l l e A.M., *Właściwości betonu*, wyd. 4, Polski Cement, Kraków 2012.
- [6] Ł u k o w s k i P., *Modyfikacja materiałowa betonu*, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2016.
- [7] P e d e r s e n B., *Durability aspects of fly ash and slag in concrete*, Report of Norwegian Public Roads Administration 2012, No. 149, <https://www.vegvesen.no/fag/publikasjoner/publikasjoner/>

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

Statens + vegvesens + rapporter/_attachment/366206?_ts=13923e732b0&fast_title=Nordic + workshop + final + report.pdf (20.12.2017).

[8] K u r d o w s k i W., *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.

[9] G i e r g i c z n y Z., *Współczesne cementy żużlowe w budownictwie*, [w:] *Reologia w technologii betonu – XVI Konferencja Naukowo-Techniczna*, Bełchatów 2015, s. 139–153.

[10] P e u k e r t S., *Cementy powszechnego użytku i specjalne*, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2000.

[11] K e f e n g T., *Strengthening effects of finely ground fly ash, granulated blast furnace slag, and their combination*, „Cement and Concrete Research” 1998, Vol. 28, No. 12, s. 1819–1825.

[12] O n e r M., E r d o g u K., G u n u l u A., *Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement*, „Cement and Concrete Research” 2003, Vol. 33, s. 463–469.

[13] K u m a r S., B a n d o p a d h y a y A., R a j i n i k a n t h V., A l e x T. C., K u m a r R., *Improved processing of blended slag cement through mechanical activation*, „Journal of Materials Science” 2004, No. 39, s. 3449–3452.

[14] B e h i m M., B e d d a r M., C l a s t r e s P., *Reactivity of granulated blast furnace slag*, „Slovak Journal of Civil Engineering” 2013, Vol. 21, No. 2, s. 7–14.

[15] G a r b a c i k A., C h ł a d z y Ń s k i S., *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie*, Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2008.

Normy

[N1] PN-EN 197-1:2012 – Cement. Część 1: Skład, wymiary i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

[N2] PN-EN 15167-1:2007 – Mielony granulowany żużel wielkopiecowy do stosowania w betonie, zaprawie i żelach. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.

[N3] ISO 29581-2:2010 – Cement. Test methods. Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence.

[N4] PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2: Analiza chemiczna cementu.

[N5] PN-EN 196-3+A1:2011 – Metody badania cementu. Część 3: Oznaczenie czysów wiązania i stężenia objętości.

[N6] PN-EN 196-1:2016-07 – Metody badania cementu. Część 1: Oznaczenie wytrzymałości.

[N7] PN-EN 1015-3:2000/A1:2005 – Metody badania zaprawy do murów. Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozpląwu).

MIKOŁAJ OSTROWSKI

INFLUENCE OF SPECIFIC SURFACE OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG AND W/C RATIO ON THE DEVELOPMENT OF SLAG CEMENT STRENGTH

Keywords: slag cement, granulated blast-furnace slag, specific surface, strength.

In this article the impact of granulated blast furnace slag on the strength of slag cements is analyzed. The ground granulated blast furnace slag with

a surface area of 3800, 4500 and 6000 cm²/g according to Blaine were study. The Portland cement CEM I 42.5R was used as the reference material. Cements for testing were prepared by mixing CEM I cement with an addition of 50 – 70% of the slag mass. Cements were tested with reduced water-cement ratios to 0.4 and 0.3. In order to obtain the required consistency, a new generation admixture was applied. The standard strengths of mortars after 2, 7, 28 and 90 days of hardening were tested. The test results confirmed that the increase of slag surface area very effectively shapes the strength of slag cements.