

Wpływ temperatury na długoterminowe właściwości zapraw zawierających odpadowe szkło i mielony granulowany żużel wielkopiecowy

Effect of temperature on the long-term properties of mortars containing waste glass powder and ground granulated blast furnace slag

Jakub Szydłowski, Wojciech Szudek, Łukasz Golek*

AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics,
Department of Building Materials Technology

*Corresponding author: Ł. Golek, e-mail: golek@agh.edu.pl

W artykule przedstawiono wyniki dwuletnich badań właściwości zapraw zawierających mielone szkło, którym zastąpiono 15 lub 30% masy cementu. Zaprawy ze szkłem porównano z analogicznymi zaprawami z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego, które dojrzewały w różnych temperaturach. Ponadto, po dwuletnim okresie dojrzewania zaprawy poddano autoklawizacji. Zmierzono wytrzymałość na ścislenie próbek, a w części z nich wykonano analizy rentgenograficzne oraz oznaczono zawartość wodorotlenku wapnia, metodą termogravimetryczną. Wyniki potwierdzają, że dodatek mielonego szkła, jako substytutu cementu, może zastąpić granulowany żużel wielkopiecowy. Ponadto nie stwierdzono spadku wytrzymałości, po procesie autoklawizacji dla zapraw z 15% dodatkiem szkła. Dane zebrane w pracy potwierdzają, że właściwości puzolanowe mielonego szkła pozwalają na jego zastosowanie do częściowej substytucji cementu. Badania pokazują również zdolność zapraw, z dodatkiem mielonego szkła, do utrzymywania stałego poziomu wytrzymałości w długim okresie, a nawet po autoklawizacji próbek dwuletnich.

Słowa kluczowe: autoklawizacja; właściwości puzolanowe; dodatkowe materiały wiążące; recykling; dojrzewanie w podwyższonej temperaturze; wytrzymałość na ścislenie; ekspansja; reakcja z krzemionką

The paper presents new and unique results of two-year examinations of mortars containing ground glass, as a substitute for 15 or 30% by mass of ordinary Portland cement in comparison with the properties of mortars with the analogous addition of ground granulated blast furnace slag, in different temperatures. Moreover, after a two-year curing period, the mortars were autoclaved. Samples were subjected to compressive strength measurements, XRD analysis and the determination of calcium hydroxide content, by means of thermogravimetric analysis. The results confirm that as an additive, glass powder, thanks to its pozzolanic properties, can compete with common SCMs like granulated blast furnace slag. Additionally, a reduction in strength was not observed after the autoclaving process, for the mortars with 15% glass addition. The data collected in the paper confirms that the pozzolanic properties of ground glass allows its use as an additive. It also shows the ability of these mortars to maintain a constant level of strength in the long term and even after the autoclaving of two-year-old samples.

Keywords: autoclaving; pozzolanic material; supplementary cementitious materials; waste utilization; elevated temperature; compressive strength; expansion; ASR

1. Wprowadzenie

Współczesny świat stoi przed wieloma wyzwaniami, związanymi z klimatem. Problem dotyczy zwłaszcza krajów UE, w której zadeklarowano wprowadzenie neutralności klimatycznej do 2050 roku. Postulat ten stawia całą branżę cementową w niekorzyst-

1. Introduction

Modern world faces many climate-related challenges. This issue concerns especially EU countries, which declared to be climate neutral until 2050. This postulate puts the entire cement industry in an unfavorable position, since as much as 0.8 tons of CO₂ are

nej sytuacji, gdyż na każdą tonę wyprodukowanego klinkieru, do środowiska uwalniane jest aż 0,8 tony CO₂ (1). W Polsce produkcja cementu w latach 2014-2018 stale rosła i w 2018 roku wyprodukowano 18,8 mln ton. Następnie wielkość produkcji się ustabilizowała i w 2019 roku wyniosła również 18,8 mln ton (2). Ponadto prognozy Głównego Urzędu Statystycznego oraz Instytutu Prognoz i Analiz Gospodarczych [IPAG] przewidują stale rosnącą produkcję cementu, w kolejnych latach. Obecnie powszechną praktyką jest stosowanie dodatków do cementu. Według badań (3) rocznie produkuje się 360 mln ton mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego [GŻW], co nie wystarcza na pokrycie zapotrzebowania branży cementowej, a dodatkowo GŻW jest wykorzystywany w innych technologiach (4, 5). Poza tym w całej Europie zamykane są kolejne zakłady dostarczające dodatki do cementu, np. Huta im. Stanisława Sendzimir w Krakowie (6). Dlatego uwagę naukowców przyciągnął inny odpad - stłuczka szklana [GP]. Wiele badań skupiało się na mielonej stłuczce szklanej, jako substytucie cementu (7, 8–16). Podczas produkcji szkła, wskutek przechłodzenia, powstaje niezdolny do krystalizacji materiał, zachowujący jednocześnie budowę stopu (17). Do produkcji szkła gospodarczego wykorzystywane są duże ilości tlenków metali alkalicznych, których dodatek do cementu może prowadzić do reakcji wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką, zawartą w kruszywie. W wyniku tej reakcji powstaje ekspansywny żel (18) pozbawiony wytrzymałości, co prowadzi do powstawania pęknięć i ostatecznie do zniszczenia materiału. Do wystąpienia tej reakcji niezbędne są następujące warunki: reaktywna krzemionka oraz zawartość jonów metali alkalicznych (19) i odpowiednio wysoki poziom wilgotności. Reaktywna krzemionka jest głównym składnikiem odpadowego szkła, które ze względu na zdefektowaną strukturę i metastabilną formę krzemionki w szkłe, zachowuje się zgodnie z regułą Gibbsa. Z kolei wysokie pH spoiwa związane jest z zawartością wodorotlenku wapnia [CH].

Powstawanie żelu w porach spoiw modyfikowanych odpadami szkła jest tematem kontrowersyjnym (9, 14, 20–23). W niektórych badaniach (24, 25) dodatek mielonego szkła pogarsza właściwości mechaniczne, w innych – poprawia (26–28). Celem zastosowania mielonego szkła jest wykorzystanie reakcji pucolanowej, w której krzemionka reaguje z wodorotlenkiem wapnia, powstałym w procesie hydratacji cementu. Reakcja przyczynia się do zmniejszenia ilości wodorotlenku, a wynikiem jest dodatkowa ilość fazy C-S-H. Wielu badaczy wykorzystuje reakcję pucolanową do wyjaśnienia braku występowania szkodliwej reakcji wodorotlenków sodu i potasu z reaktywną krzemionką (29–31). Reakcja pucolanowa z udziałem mielonego szkła [SM] była przedmiotem wielu badań (1, 7, 14, 32–36). Wynika z nich, że dodatek szkła, wprowadzanego jako substytut cementu, może wynosić 10% (37), 20% (38) lub nawet 60% (39). Wielu badaczy zwracało uwagę na znaczenie uziarnienia mączki szklanej, znajdując korelację między średnicą cząstek a wytrzymałością spoiw, przy czym największą wytrzymałość uzyskiwano przy dodatku ziaren w zakresie 20 – 45 µm (9, 40–42). Badanie występowania ASR jest tym ważniejsze, że surowce wtórne są coraz częściej wykorzystywane w nowych technologiach, którym szkodzą zmiany objętościowe (43). Tem-

released into the environment, for each ton of manufactured clinker (1). In Poland in 2018, 18.8 million tonnes of cement were produced and this number has continuously increased between 2014 and 2018. Then, the production has stabilized, and in 2019 was also equal to 18.8 million tonnes (2). Moreover, the forecasts of Statistics Poland and IPAG [Institute of Economic Forecasts and Analyses] predict a steadily increasing production. Currently, the use of concrete additives is a common practice. According to research (3), 360 million tons of slag are produced annually, which is not even enough to cover the needs of the cement market, and additionally GBFS is readily used in other waste management technologies (4, 5). In addition, numerous facilities that supplied supplementary cementitious materials are being closed throughout Europe, such as the Stanisław Sendzimir ironworks in Kraków (6). Therefore, the attention of scientists turned to another waste - glass. Many studies focused on the addition of glass powder as a substitute for cement (2, 7, 8–16). During glass production, the material is supercooled in a way that makes it impossible to crystallize, thus preserving its structure of a melted liquid (17). Large amounts of alkali metal oxides are used in the production of domestic glass and their presence in the additive can lead to ASR reaction in hardened concrete. The reaction produces an expansive gel (18) deprived of strength properties, which leads to the formation of cracks in the concrete and – ultimately – to its destruction. For the ASR reaction to take place, the following conditions must be met: the presence of reactive silica, the alkaline pH of pore solution (19) and sufficiently high moisture levels. Reactive silica is the main constituent of glass waste due to the defective structure and metastable form of the glassy state, according to the Gibbs rule. In turn, the alkaline pH of the concrete pore solution is related to the presence of calcium hydroxide [CH]. The formation of gel in concretes modified with glass waste is a controversial subject (9, 14, 20–23)

In some studies (24, 25) the addition of glass powder deteriorates the mechanical properties, while in others – it improves them (26–28). The point of the application of glass powders is to induce the pozzolanic reaction, which takes place between the active silica and the CH formed in the hydration process. It contributes to the reduction in the amount of CH and, as its result, additional C-S-H phase is created. Many researchers use the pozzolanic reaction as the explanation for the lack of ASR (29–31). Ground glass is a potential pozzolanic material, which was the subject of numerous studies (1, 7, 14, 32–36). The research concludes that the optimum addition of glass, introduced as a substitute for cement, is 10% (37), 20% (38) or even 60% (39). Many researchers paid attention to the role of glass powder grain size distribution, finding a correlation between the particle diameter and the strength of cement composites, where the highest values of strength is obtained for the addition of grains in the range of 20-45 µm (9, 40–42). Studying the ASR effect is even more important in light of the fact that recycled raw materials are increasingly used in new technologies that are sensitive to volumetric changes (43). Thermal conditions, in which a mortar or concrete is cured, also impact the properties of the material. Previous works describe the influence of temperature on the progress of glass hydration. According to (32), on the

peratura, w której spoiwo ulega hydratacji, ma również wpływ na właściwości takiego materiału. Można znaleźć prace opisujące wpływ temperatury na postęp hydratacji spoiw, z udziałem SM. Według (32) i na podstawie innych badań (44–47) stwierdzono, że podwyższenie temperatury do 50°C poprawia wytrzymałość mechaniczną zapraw z dodatkiem szkła o 25%, po 3 miesiącach dojrzewania. Ponadto potwierdzono puzolanowe właściwości SM, co przejawiało się spadkiem zawartości CH. W obliczu kurczących się zasobów dodatków mineralnych do cementu i wzrostu cen produkcji klinkieru, spowodowanego rosnącymi cenami handlu emisjami CO₂ (48), autorzy niniejszej pracy postanowili zająć się problemem szkła mielonego [SM], jako częściowego substytutu cementu. Warto zauważyć, że SM zanieczyszczone jonami barwiącymi, nie jest powszechnie poddawany recyklingowi w hutach szkła, ponieważ według (49) nawet niewielka ilość zanieczyszczeń w szkłe (do 5 g na tonę stłuczki), zabarwia wymurówkę wanny szklarskiej i w konsekwencji uniemożliwia produkcję bezbarwnego szkła. Z drugiej strony szkło wykorzystywane jest również w innych procesach (np. produkcja wełny szklanej). Średni europejski wskaźnik recyklingu szkła wynosi 76% (50). Wartość ta została podana w 2017 i 2018 roku (50).

Rzadko spotykane, wieloletnie badania zapraw cementowych z udziałem szkła, przeprowadzono w trzech różnych temperaturach (20, 50 i 80°C). W przedstawionych badaniach wykonano próbki, w których 15 i 30% masy cementu zastąpiono GŻW i SM, przy czym te pierwsze były zaprawami odniesienia.

2. Materiały i metody

2.1. Metody

Badania składu chemicznego przeprowadzono za pomocą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Użyto spektrometru ze źródłem promieniowania o mocy 4,0 kW i katodzie Rh. Rozkład wielkości ziaren został zbadany dyfraktometrem laserowym; a jako środek dyspergujący zastosowano izopropanol. Do badania wytrzymałości na ściskanie stosowano beleczki 25×25×100 mm, a pomiary wykonywano na prasie hydraulicznej. Szybkość narastania siły wynosiła 500 N/s. Każdy pomiar powtórzono trzykrotnie, za wyjątkiem zapraw po autoklawizacji, dla których wykonywano po dwa pomiary. Ekspansję zbadano w oparciu o normę ASTM C1260, z tą różnicą, że próbki zapraw dojrzewały w wodzie o temperaturze 20°C, a nie w NaOH. Zmiany wymiarów liniowych badano za pomocą aparatu Graf-Kaufmana. Po badaniach wytrzymałości próbki wysuszono do stałej masy w 80°C i zachowano do dalszych badań (XRD, TG). Analiza XRD obejmowała kąt 2θ w zakresie 5–65°, z krokiem 0,05° i czasem zliczania 3s. Zastosowano lampę CuKα, pracującą w warunkach 16 mA / 35 kV. Ubytki masy w analizie TG rejestrowano za pomocą termowagi. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10°C/min. Do każdego badania stosowano około 1 g próbki. Badania wytrzymałości zapraw prowadzono do 720 dni. Badania TG wykonywano po 2, 28, 90 i 360 dniach, natomiast analizę XRD po 28, 90, 360 i w niektórych przypadkach po 2 dniach.

basis of other research (44–47), it was found that increasing the temperature to 50°C improved the mechanical strength of mortars with the addition of glass by 25% after 3 months, compared to the reference sample. Moreover, the pozzolanic character of glass was confirmed, which was manifested by a decrease in the amount of CH. Facing the dwindling resources of mineral cement additives, as well as the increase in clinker production prices caused by the growing prices of CO₂ emission trading (48), the authors of this work decided to deal with the problem of glass cullet as a substitute of cement. It is worth noting that glass cullet contaminated with coloring ions is not widely recycled in glassworks because, according to (49), one ton of recyclable glass can only contain up to 5 g of contaminated cullet. Glass is also used in other processes (e.g. glass wool production). On average, the European glass recycling rate is 76% (50). This value was recorded in 2017 and 2018 (50). Unique, long-term studies of cement mortars were carried out at three different temperatures (20, 50 and 80°C). In the samples, 15 and 30% of the cement mass was substituted with slag and glass.

2. Materials and methods

2.1. Methods

For the XRF examinations of chemical composition, the spectrometer with a 4.0 kW Rh source was used. Grain size distribution was examined using laser diffractometer; isopropanol was used as a carrier. The compressive strength measurements were carried out on nonstandard 25×25×100 mm mortar bars. Samples were examined using hydraulic press with a 500 N/s force increase rate. Each value is the average of three measurements (except autoclaved mortars, for which only two samples were tested). Expansion tests were carried out according to the ASTM C1260 standard, however, the samples were matured in water in 20°C instead of being treated in NaOH. Linear dimensions changes were recorded using the Graf-Kaufman apparatus. After the tests, the samples were collected for further examinations (XRD, TG). The XRD analysis was carried out in the angular range of 5–65° 2θ with a 0.05° step and 3 s counting time. The XRD equipped with a CuKα source was used, operating at 16 mA/35 kV. Thermogravimetric (TG) measurements were carried out with a thermobalance. The temperature increase rate was 10°/ minute. Approx. 1 g of the sample was used for each test and the loss of weight was recorded by an analytical scale. The samples were dried to constant weight at 80°C prior to testing. Mortars were tested up to 720 days. TG studies were performed after 2, 28, 90 and 360 days, while the XRD analysis after 28, 90, 360 and, in some cases, 2-days.

2.2. Materials

CEM I 42.5R Portland cement, GBFS and ground waste glass (brown and green bottles - specific surface area of 4000 cm²/g, according to Blaine) were used for the tests. The oxide and elemental compositions of raw materials are presented in Table 1. The chemical compositions of OPC and glass powder [GP] are typical. In the preparation of mortars, standard quartz sand was used.

2.2. Materiały

Do badań stosowano CEM I 42,5R, granulowany żużel wielkopiecowy [GŻW] oraz SM, które było odpadem – butelki brązowe i zielone, zmielone do powierzchni właściwej 4000 cm²/g, wg Blaine'a. Skład tlenkowy surowców przedstawiono w tablicy 1. Skład chemiczny OPC i SM jest typowy dla tych materiałów. Do przygotowania zapraw wykorzystano normowy piasek kwarcowy.

Rozkład uziarnienia SM i GŻW przedstawiono na rysunku 1. Krzywa SM, nie wykazała wyraźnej dominacji jednej frakcji, a największy udział ziaren stwierdzono w zakresie średnic 8 – 45 μm. W przypadku żużla wielkopiecowego ziarna były mniejsze niż mączki szklanej. Objętościowo, najwięcej cząstek miało średnicę około 26 μm.

3. Przygotowanie próbek

Do badań przygotowano cztery serie zapraw, w których cement portlandzki zastąpiono SM i GŻW (B), w ilościach 15% (SM15/B15) i 30% (SM30/B30). Zaprawy umieszczono w wodzie i przechowywano w temperaturze 20, 50 i 80°C. Oznaczenia zapraw podano w tablicy 2.

Zaprawy przygotowano zgodnie ze zmodyfikowaną normą PN-EN 196-1. Zaprawy po wymieszaniu przeniesiono do form. Zaformowano belki o wymiarach 25×25×100 mm. Formowanie odbywało się w dwóch etapach – najpierw połowę formy napełniano i zagęszczano na stole wibracyjnym, następnie formę całkowicie wypełniono i ponownie zagęszczano. Zaprawy przykryto wilgotną tkaniną. Po 24 h próbki wyjęto z form i przechowywano pojemnikach wypełnionych wodą wodociągową. Zaprawy dojrzewały w wodzie przez dwa lata, a następnie zostały poddane autoklawizacji w temperaturze 180°C.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Wytrzymałość na ściskanie

Na wykresie na rys. 2 przedstawiono wytrzymałość zapraw z dodatkiem SM i GŻW. Badania potwierdziły, że zastąpienie 15% cementu GŻW spowodowało zwiększenie wytrzymałości w czasie dojrzewania. Efekt ten występował niezależnie od temperatury hydratacji. Wczesna, dwudniowa wytrzymałość, była ściśle związana z temperaturą. Na przykład wytrzymałość próbki przechowywanej w 80°C była o 218% większa niż wytrzymałość

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SUROWCÓW

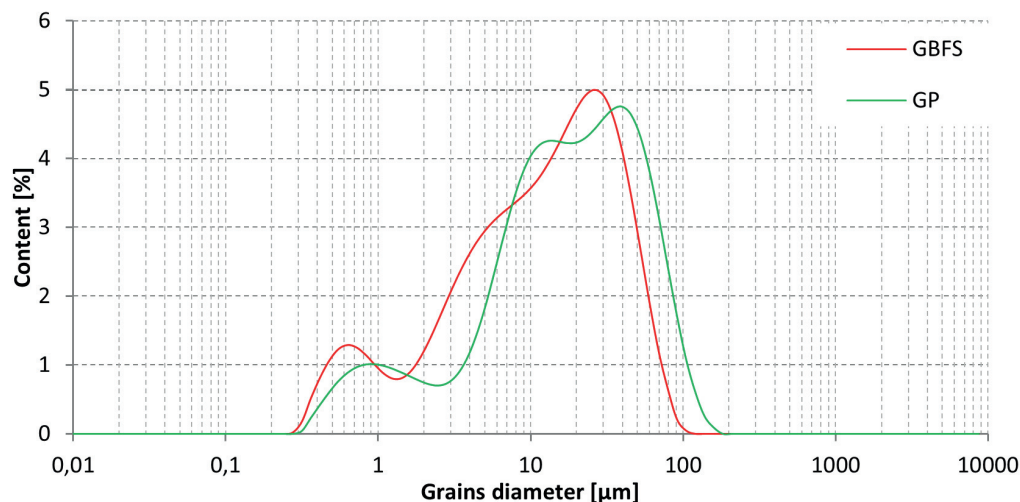
CHEMICAL COMPOSITIONS OF RAW MATERIALS

Skład chemiczny / Chemical composition				
Składnik / Component	CEM I	Piasek / Sand	Żużel wielkopiecowy / Blast furnace slag	Szkoło / Glass
SiO ₂	18.89	95.09	37.21	67.25
Al ₂ O ₃	5.84	3.45	11.77	2.16
CaO	68.03	0.30	19.27	10.62
Na ₂ O	0.33	-	-	16.48
MgO	1.12	0.14	6.51	1.55
K ₂ O	1.12	0.83	2.83	0.38
SO ₃	4.52	0.16	0.05	0.81
Cl	0.15	-	0.05	0.08
BaO	-	0.01	0.05	-
Fe ₂ O ₃	-	-	17.32	0.67
PbO	-	-	1.01	-
ZnO	-	-	0.96	-
CuO	-	-	1.02	-
TiO ₂	-	-	0.68	-
Others / Inne	0.15	0.02	1.27	-

The particle size distribution of GP and ground blast furnace slag [GBFS] is presented in Fig. 1. The glass powder curve, did not show a clear dominance of one of the fractions and the highest percentage of grains was observed in the diameter range of 8-45 μm. In the case of blast furnace slag, the grains were smaller than those of glass powder. The peak particle size was approx. 26.3 μm.

3. Sample preparation

Four series of mortars were prepared, in which Portland cement was substituted with ground waste glass [GP] and blast furnace slag [GBFS] in the amounts of 15% [GP15/GBFS15] and 30% [GP30/GBFS30]. The mortars were placed in water and stored



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren surowców

Fig. 1. Particle size distribution of raw materials

OZNACZENIA BADANYCH PRÓBEK

DESIGNATIONS OF SAMPLES IN THE STUDY

		Dodatek / Additive											
		Mielone szkło / Glass powder						Żużel wielkopiecowy / Blast furnace slag					
Temperatura Temperature	Czas, dni Time, days	15% zastąpienie cementu 15% substitution level			30% zastąpienie cementu 30% substitution level			15% zastąpienie cementu 15% substitution level			30% zastąpienie cementu 30% substitution level		
		20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
	2	GP15/2T20	GP15/2T50	GP15/2T80	GP30/2T20	GP30/2T50	GP30/2T80	B15/2T20	B15/2T50	B15/2T80	B30/2T20	B30/2T50	B30/2T80
	7	GP15/7T20	GP15/7T50	GP15/7T80	GP30/7T20	GP30/7T50	GP30/7T80	B15/7T20	B15/7T50	B15/7T80	B30/7T20	B30/7T50	B30/7T80
	28	GP15/28T20	GP15/28T50	GP15/28T80	GP30/28T20	GP30/28T50	GP30/28T80	B15/28T20	B15/28T50	B15/28T80	B30/28T20	B30/28T50	B30/28T80
	90	GP15/90T20	GP15/90T50	GP15/90T80	GP30/90T20	GP30/90T50	GP30/90T80	B15/90T20	B15/90T50	B15/90T80	B30/90T20	B30/90T50	B30/90T80
	360	GP15/360T20	GP15/360T50	GP15/360T80	GP30/360T20	GP30/360T50	GP30/360T80	B15/360T20	B15/360T50	B15/360T80	B30/360T20	B30/360T50	B30/360T80
	720	GP15/720 T20	GP15/720 T50	GP15/720 T80	GP30/720 T20	GP30/720 T50	GP30/720 T80	B15/720T20	B15/720T50	B15/720T80	B30/720T20	B30/720T50	B30/720T80
	720 + Autoklawizacja 720 + Autoclaved	GP15/AU/T20	GP15/AU/T50	GP15/AU/T80	GP30/AU/T20	GP30/AU/T50	GP30/AU/T80	B15/AU/T20	B15/AU/T50	BP15/AU/T80	B30/AU/T20	B30/AU/T50	B30/AU/T80

zaprawy dojrzewającej w 20°C. Po 7 dniach dojrzewania zależność wytrzymałości od temperatury była nieznacząca. Ponadto w kolejnych okresach (28 i 90 dni) największą wytrzymałość stwierdzono dla próbek przechowywanych w temperaturze 20°C. Po roku i dwóch latach dojrzewania największą wytrzymałość na ściskanie zmierzono dla zaprawy dojrzewającej w temperaturze 80°C, podczas gdy wytrzymałości próbek przechowywanych w 20 i 50°C, były porównywalne.

Celem autoklawizacji była symulacja okresu dojrzewania, dłuższego niż 2 lata. Po tym procesie wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek uległa zmniejszeniu, niezależnie od wcześniejszej temperatury dojrzewania. W porównaniu do poprzedniego wyniku, tj. po dwóch latach hydratacji, wytrzymałość próbek z dodatkiem GŻW, dojrzewających w 20, 50 i 80°C, zmniejszyła się odpowiednio o 17, 28 i 19%.

Spadek wytrzymałości zapraw na ściskanie może wynikać ze zmian mikrostrukturalnych. Po długim czasie dojrzewania powstawała faza C-S-H typu IV (51), co jest związane z jej rekryształizacją. Pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia wewnątrz autoklawu, procesy hydratacji w zaprawie mają większą szybkość, co powoduje przyspieszoną krystalizację. Im więcej zarodków krystalizacji tym szybciej ona zachodzi. Powstająca lokalnie faza krystaliczna ma większą wytrzymałość, w porównaniu do amorficznego C-S-H w matrycy. Jednak wzrost kryształów powoduje również zwiększenie porowatości, chyba że zachodzi ona w porach i wypełnia je. Lokalne zwiększenie wytrzymałości, na skutek zwiększonego udziału fazy krystalicznej, nie oznacza jednak wzrostu wytrzymałości całej próbki, ponieważ pęknięcia ulegają propagacji, wzdłuż najsłabszych elementów mikrostruktury, a więc głównie w porach. Dlatego w dłuższej perspektywie dojrzewające zaprawy mogą wykazywać zmniejszenie wytrzymałości, natomiast w temperaturze otoczenia proces ten jest powolny.

Utrata wytrzymałości może być również wynikiem rozszerzania się lub kurczenia zapraw. Autorzy nie przeprowadzili badań rozszerzalności na próbkach twardniejących w 50 i 80°C, dlatego może być to przedmiotem dalszych badań. Zmniejszenie wymiarów liniowych próbki niekoniecznie wiąże się ze spadkiem wytrzymałości, jednak nawet niewielka zmiana wymiarów próbki, może wpłynąć na uzyskiwane wyniki.

Podobną tendencję do opisanej wcześniej zaprawy z 15% GŻW stwierdzono dla zapraw zawierających 15% SM. Po roku dojrzewania próbki przechowywane w 80°C wykazywały znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie. Po pro-

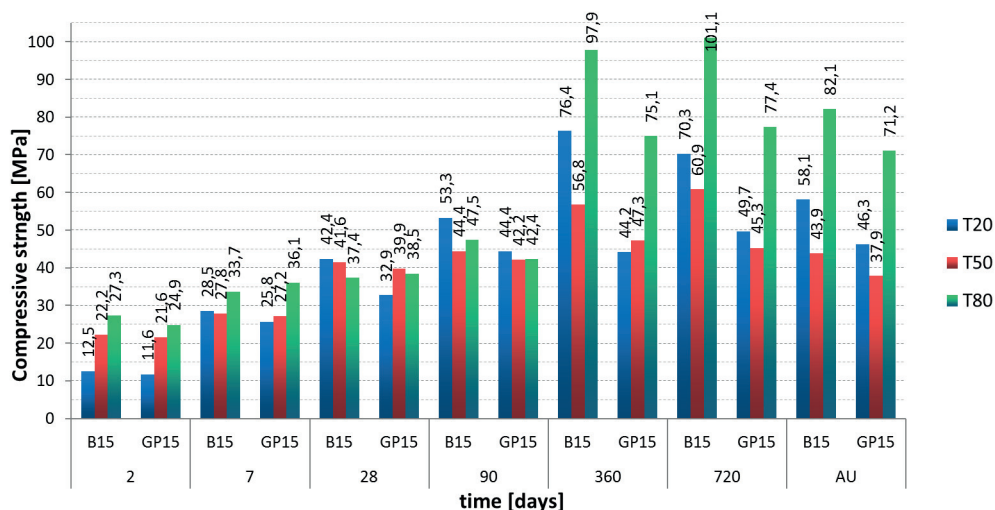
in separate boxes at 20, 50 and 80°C. Sample designations are presented in Table 2.

The mortars were prepared according to a modified PN-EN 196-1 standard procedure. After mixing, the mortars were transferred to molds. Mortar bars with the dimensions of 25 x 25 x 100 mm were formed. Molding was carried out in two stages – first, half of the mold was filled and compacted on a vibrating table. Then, the mold was filled completely and compacted again. The mortars were covered with a damp cloth and after one day, they were removed from the molds and stored in separate containers filled with water, at different temperatures. The mortars matured in water for two years and then were subjected to the autoclaving process at the temperature of 180°C.

4. Results and discussion

4.1. Compressive strength

The measurements confirm that the substitution of 15% of cement with blast furnace slag resulted in the increase in strength over time [Fig. 2], as described in numerous previous studies. The effect was observed regardless of curing temperature. The early 2-day strength was closely related to the curing temperature – the strength of the sample stored at 80°C was 218% higher than the strength of mortar cured at 20°C. After 7 days, a weak dependence of temperature on strength was observed, moreover, in the following periods of 28 and 90 days, the highest strength was obtained for the samples cured at 20°C. The situation changed radically after one and two years of curing, when the highest compressive strength was measured for the mortar cured at 80°C, while the samples cured at 20 and 50°C reached comparable values.



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw dojrzewających w różnych temperaturach (niebieski - 20°C, czerwony - 50°C, zielony - 80°C); 15%-owa zamiana cementu

Fig. 2. Compressive strength of mortars cured at different temperatures (blue - 20°C, red - 50°C, green - 80°C); 15% cement substitution

cesie autoklawizacji wytrzymałość próbek zawierających dodatek SM nie uległa jednak tak dużemu zmniejszeniu, jak w przypadku zapraw żuźlowych. W porównaniu z wynikami badań przeprowadzonych po 720 dniach dojrzewania w temperaturach 20, 50 i 80°C, wytrzymałości na ściskanie próbek autoklawizowanych uległy zmniejszeniu, odpowiednio o 7, 14 i 8%. Właściwości zapraw z dodatkiem SM powinny być przedmiotem dalszych badań, ze względu na możliwość uzyskania trwałego w czasie materiału.

Jak wspomniano na wstępie, szkło ma w swym składzie znaczną ilość alkaliów. Są one w stanie wypierać CH z matrycy cementowej, co może powodować krystalizację portlandytu, co powoduje zniszczenie zaprawy CH (52). Warto zbadać w przyszłości czy spadek wytrzymałości jest spowodowany zmianą morfologii fazy C-S-H lub krystalizacją CH w stwardniałej matrycy cementowej, co powoduje zniszczenie zaprawy. Trzeba zauważyć, że w większości zapraw, po 90 dniach dojrzewania, ilość CH wzrasta i jest większa niż we wcześniejszych okresach hydratacji.

Najważniejszym stwierdzeniem w badaniach był brak spadku wytrzymałości próbek, przed poddaniem ich procesowi autoklawizacji. Ponadto nie stwierdzono uszkodzeń próbek, co może wskazywać na brak występowania ASR, w tych zaprawach.

Pomiędzy wynikami próbek z 15% substytucji cementu przez GŻW i SM, nie ma prawie żadnej różnicy w rozwoju wczesnej wytrzymałości. Ponadto, po 28 dniach dojrzewania w podwyższonej temperaturze, wytrzymałość na ściskanie również była na podobnym poziomie. Jedynie wytrzymałość zaprawy z SM, przechowywanej w temperaturze 20°C, była o około 22% niższa, niż odpowiadającej jej próbki zaprawy, z dodatkiem GŻW. Temperatura przechowywania nie odgrywała ważnej roli w kształtowaniu wytrzymałości na ściskanie, po długim czasie dojrzewania. Wytrzymałość na ściskanie była niejednokrotnie większa, dla próbek przechowywanych w niższych temperaturach. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek z SM i z GŻW, przechowywanych w temperaturze 20°C przez rok i przez dwa lata, pokazuje, że te ostatnie mają większą wytrzymałość, niezależnie od stopnia substytucji cementu. Co jednak najważniejsze, spadek wytrzymałości po autoklawizacji był mniejszy dla zapraw z dodatkiem SM.

W przypadku zastąpienia cementu 30% GŻW wytrzymałość na ściskanie wzrastała wraz z czasem dojrzewania, a badania krótkotrwałe – po 2 i 7 dniach, wykazały jego silną korelację z temperaturą. Zamiana OPC 30% GŻW powodowała znacznie mniejszą początkową wytrzymałość, w porównaniu z substytucją 15%. Po 28 dniach hydratacji różnice wytrzymałości na ściskanie, uzyskane w różnych temperaturach, były mniejsze. Podobnie w przypadku próbek 90. dniowych większą wytrzymałość miały tylko te przechowywane w 80°C. Porównując serie zapraw B30/90 do B15/90, większą wytrzymałość stwierdzono dla zapraw dojrzewających w 50 i 80°C. Nie stwierdzono znacznych różnic w wytrzymałości próbek jedno i dwuletnich, co nie oznacza, że reakcje w matrycy ustały. Wytrzymałość na ściskanie próbek dojrzewających w temperaturach 20 i 50°C były podobne i stosunkowo duże. Natomiast zaprawy dojrzewające w 80°C, uzyskiwały znacznie większą wy-

The goal of autoclaving was to simulate a curing period longer than the 2-years study. After the autoclaving process, the compressive strength of all samples deteriorated, regardless of the storage temperature. Compared to the previous result, i.e. after two years of curing, the strength of the samples cured at 20, 50 and 80°C decreased by 17, 28 and 19%, respectively. The decrease in the compressive strength of mortars may result from structural changes. After long curing times, the formation of type IV C-S-H phase (51) is expected due to recrystallization. Under the influence of elevated temperature and pressure inside the autoclave, the hydration processes in the mortar accelerate, which results in a faster crystallization. The rate of the crystallization depends on the size and amount of the already nucleated crystals. The crystalline phase formed locally in the process is characterized by a higher mechanical strength, compared to the amorphous C-S-H phase in the matrix, however, the growth of crystals results in the formation of pores. The local strength enhancement due to the increased content of crystalline phase does not determine the compressive strength of the entire sample, as cracks propagate along the weakest phase in the microstructure - pores. Therefore, in the long term, the hydrating mortars may show a decrease in strength. However, in ambient temperatures, this process is time-consuming.

The loss of strength may also be a result of the expansion or shrinkage of mortars. The authors did not conduct expansion tests on the samples cured at 50 and 80°C, therefore, it can be a subject to further examinations. A decrease in the linear dimensions of the specimen does not necessarily entail a decrease in strength, however, even a small change in sample dimensions can affect the test results.

A similar tendency was observed for mortars containing 15% of GP in the binder. After a year of curing, the samples stored at 80°C exhibited a significant increase in the compressive strength. Following the autoclaving process, however, the strength of samples containing GP did not decrease as much as in the case of slag mortars – compared to the results of the tests carried out after 720 days of curing, the compressive strength of samples stored at 20, 50 and 80°C decreased by 7, 14 and 8%, respectively. The properties of mortars with the addition of GP should be the subject of further research, due to the possibility of obtaining a time stable composite.

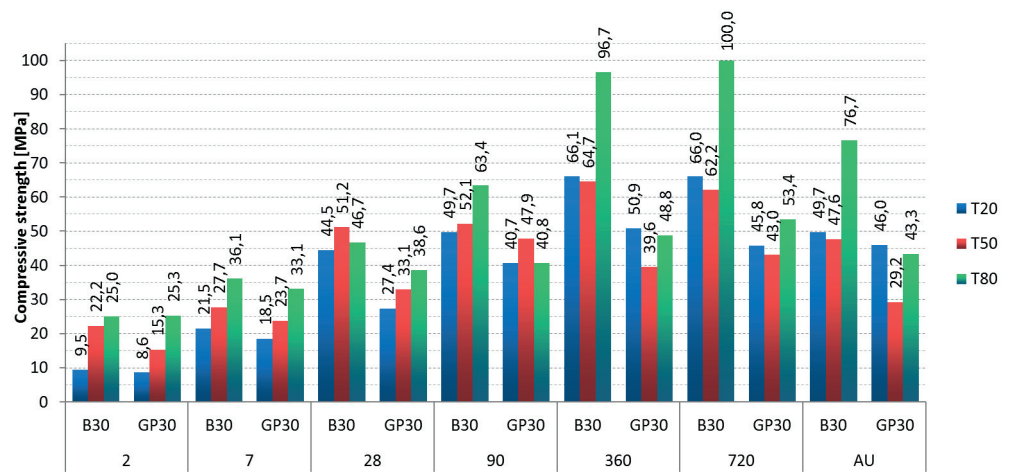
As mentioned in the introduction, glass has a high alkali content. The alkali are able to leach the CH into the hydrating system, which can result in the crystallization of portlandite in the matrix (52). In future studies, it is worth considering if the decrease in strength is caused by the recrystallization of the C-S-H phase, or whether it is a result of the CH crystallization in the hardened cement matrix, that leads to the destruction of the mortar. It is worth noting that in most mortars, after 90 days of curing, the amount of CH increases and is higher than in earlier periods of hydration.

The most important observation in the test was the lack of a decrease in strength of the samples cured under ambient conditions. Moreover, there was no damage to the samples, which may

trzymałość. Relacja wytrzymałość – temperatura pozostała podobna po procesie autoklawizacji, z tą różnicą, że proces ten spowodował znaczny spadek wytrzymałości na ściskanie, w przypadku zapraw z dodatkiem zarówno 15% jak i 30% GŻW. Spadek wytrzymałości wahał się od 15 do 28%.

Zaprawy z 30% dodatkiem SM, podobnie jak zaprawy z GŻW, miały stosunkowo małą wczesną wytrzymałość na ściskanie, której wartości były ściśle zależne od temperatury dojrzewania. Już po 7 dniach dojrzewania w wysokiej temperaturze wytrzymałości na ściskanie próbek z 15% i 30% dodatkiem SM, były porównywalne. Dla próbek 90-dniowych stwierdzono niewielki wpływ temperatury na wytrzymałość, ale podobnie jak w przypadku substytucji 15%, wartości były podobne, we wszystkich seriach. Po długim czasie dojrzewania stwierdzono jedynie niewielkie zmiany wytrzymałości, z wyjątkiem zaprawy przechowywanej w temperaturze 20°C, której wytrzymałość na ściskanie wzrosła o 25%. Porównując próbki SM15 i SM30, przechowywane w 20 i 50°C można zauważyć, że rozwój ich wytrzymałości na ściskanie zachodził szybko, podczas gdy w zaprawach z dodatkiem 30% SM, dojrzewającej w temperaturze 80°C, nie wykazywały już tak szybkiego wzrostu wytrzymałości. Proces autoklawizacji nie wpłynął znacznie na wytrzymałość na ściskanie zapraw SM30, dojrzewających w temperaturach 20 i 80°C, natomiast wytrzymałość próbki przechowywanej w temperaturze 50°C zmniejszyła się o ponad 30%. Wytrzymałości tych zapraw po autoklawizacji były zbliżone do zapraw SM15. Ogólnie, najmniejszą wytrzymałość na ściskanie zmierzono dla zapraw B15/90, B30/90, SM30/360, SM15/720 i SM30/720, przechowywanych w temperaturze 50°C. Niestety nie zbadano dotychczas, jakie czynniki wpływają na hydratację zapraw w tej temperaturze.

Wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających 15% SM i GŻW do 90 dnia hydratacji były przeważnie zbliżone. Można uznać, że dodatki te mają podobny wpływ na wytrzymałość spoiw, w krótkim czasie dojrzewania. Różnice wytrzymałości występowały w późniejszych okresach. W przypadku 30% zastąpienia cementu przez SM i 28. dniowego czasu dojrzewania, w porównaniu z analogicznymi próbkami z GŻW, wytrzymałość zapraw była mniejsza o około 30%, w przypadku dojrzewania w temperaturach 20 i 50°C i o około 20%, dla próbek przechowywanych w 80°C. Po 90 dniach różnice wytrzymałości tych samych zapraw utrzymywały się w granicach 10-30%. Po roku dojrzewania w 80°C wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających SM była znacznie mniejsza niż próbek z GŻW. Wartości uzyskane dla serii SM15 i SM30 były o prawie 25 i 50% niższe, niż dla analogicznej serii z GŻW. Natomiast, wytrzymałość zapraw zawierających SM, utrzymywała się



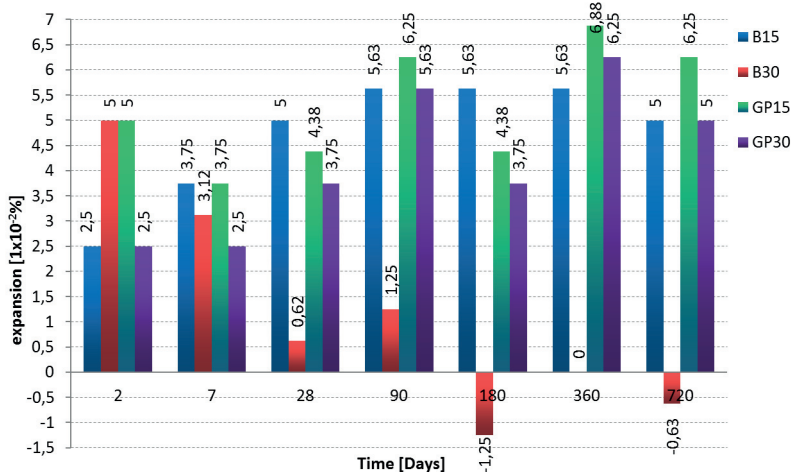
Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie zapraw dojrzewających w różnych temperaturach (niebieski - 20°C, czerwony - 50°C, zielony - 80°C); 30%-owa zamiana cementu

Fig. 3. Compressive strength of mortars cured at different temperatures (blue - 20°C, red - 50°C, green - 80°C); 30% cement substitution

indicate no adverse effects of the ASR reaction in these mortars.

Between the results for the 15% substitution of cement with GBFS and GP, there is almost no difference in the evolution of early strength. Moreover, after 28 days of curing at elevated temperatures, the compressive strength was comparable. Only the strength of the mortar stored at 20°C was 22% lower than that of the corresponding slag sample. Storage temperature did not play a significant role in the shaping of compressive strength after long curing times. The compressive strength was often higher for the samples stored at lower temperature. The comparison of the compressive strength of GP and B samples cured at 20°C for one and two years shows that the latter ones are characterized by higher strength, regardless of the amount of the additive. What is the most important is that the decrease in strength after the autoclaving process was lower for the mortars with GP.

In the case of 30% GBFS substitution of cement, the compressive strength increased over time and the short-time tests, after 2 and 7 days, showed its strong positive correlation with the temperature. Diluting the OPC with 30% of GBFS resulted in much lower early strength compared to the 15% substitution. After 28 days of curing, the differences between the values of compressive strength obtained at different temperatures, were noticeably lower. Similarly in the case of the 90-day samples, only those cured at 80°C were characterized by higher strength. Comparing the B30/90 series to the B15/90, higher strength values were observed for the mortars cured at 50 and 80°C. No significant differences in strength were noticed between the 1- and 2-year-old samples, which does not mean that the reactions in the matrix have stopped – while the compressive strength of the samples cured at 20 and 50°C was similar and relatively high but the mortars cured at 80°C obtained much higher values. The strength relation between the series stored at different temperatures remained similar after autoclaving, however, the process resulted in a significant drop in the values



Rys. 4. Wyniki badania ekspansji próbek dojrzewających w 20°C; Wyniki wyrażone jako 10⁻²%; Wynik ujemny oznacza skurcz

Fig. 4. Results of the expansion tests carried out on samples cured at 20°C; Values expressed in 10⁻²%; A negative value means shrinkage

na stałym poziomie, przed i po procesie autoklawizacji. Znaczne spadki wytrzymałości odnotowano tylko dla próbek z dodatkiem GŻW.

4.2. Ekspansja

Na wykresie 4 przedstawiono wyniki badań ekspansji, przeprowadzonych na próbkach dojrzewających w temperaturze 20°C. Zmiany wymiarów liniowych próbki mogą być spowodowane wieloma czynnikami. Zastosowany w badaniach SM zawierał ponad 16% Na₂O. Obserwowane zmiany wymiarów mogą wynikać ze skurczu chemicznego lub pęcznienia wilgotnościowego. Wpływ tych dwóch zjawisk jest najbardziej prawdopodobny, ponieważ próbki dojrzewały w wodzie. Jednak biorąc pod uwagę dużą zawartość alkaliów w SM, zmiany mogą być związane również z ASR. Obowiązujące normy uzależniają skurcz od rodzaju i klasy wytrzymałości betonu [PN - EN 1992-1-1]. Standardowa metoda badania według ASTM C1260a potencjalnej reaktywności alkalicznej kruszyw, dopuszcza zmianę wymiarów liniowych o 0,1%, po 6 miesiącach nieprzyspieszonego dojrzewania. Wartość ta nie została przekroczona przez żadną z próbek zapraw. Można przyjąć więc, że ekspansja wynosząca 5·10⁻²% jest bezpieczna. Zaprawy z dodatkiem SM wykazywały ekspansję przekraczającą 0,05%. Interesujące jest jednak, że zaprawa zawierająca 30% SM miała mniejszą ekspansję niż próbka z 15% dodatkiem SM. Próbki, w których zastąpiono część cementu przez GŻW, wykazują praktycznie stałe zmiany liniowe i podobnie jak w przypadku mączki szklanej, wzrost zawartości GŻW powodował mniejsze zmiany wymiarów liniowych.

4.3. Analiza dyfraktogramów

Na dyfraktogramach – rysunki 5 i 5a, występują charakterystyczne refleksy dla C-S-H i portlandytu. Wycinki dyfraktogramów zawierają refleksy o największej intensywności, z brakiem koincydencji z pozostałymi składnikami zapraw. Stwierdzono, że udział fazy

of compressive strength for the mortars with both 15% and 30% GBFS substitution. The decrease ranged from 15 to 28%.

The mortars with 30% of GP in the binder, similarly to the mortars with GBFS, were characterized by a relatively low early compressive strength, which values strongly depended on curing temperature. After 7 days of high-temperature curing, the compressive strength of the samples with 15% and 30% of GP was comparable. A minor impact of temperature on strength was noticed for the 90-day samples, but, as in the case of the 15% substitution, the values were similar in all series. After long curing times, only slight changes in strength were observed, except for the mortar cured at 20°C, which compressive strength increased by 25%. When comparing the samples with both content of glass powder cured at 20 and 50°C, it can be seen that their compressive strength evolution was rapid, while in the case of the sample with 30% of GP stored

at 80°C, such an intensive increase in strength was not observed. The autoclaving process did not significantly affect the compressive strength of the GP30 mortars cured at 20 and 80°C, while the strength of the sample stored at 50°C dropped by over 30%. The values of strength obtained after autoclaving were similar to the GP15 mortars. In overall, the lowest values of compressive strength was recorded for the B15/90, B30/90, GP30/360, GP15/720 and GP30/720 mortars stored at 50°C. It is debatable which mechanisms are influencing the hydration of mortars at this temperature.

The values of compressive strength of mortars containing 15% of GP and GBFS in the binder were mostly similar up to 90 days of hydration, which indicates that the additives can be considered interchangeable, at short curing times. Differences appeared later on. In the case of 30% GP substitution of cement and 28 days curing time, compared to analogous GBFS samples, the strength of the mortars was approx. 30% lower after curing at 20 and 50°C and approx. 20% lower for the samples stored at 80°C. After 90 days, the differences in strength values of the same mortars remained in the range of 10-30%. After one year of curing at 80°C, the compressive strength of GP-containing mortars was much lower compared to the samples with GBFS – the values obtained for GP15 and GP30 series were almost 25 and 50% lower than those for the corresponding GBFS series. The strength of GP-containing mortars remained at a constant level before and after the autoclaving process. Significant drops in strength were recorded only for the samples with the addition of slag.

4.2. Expansion

Fig. 4 presents the results of expansion tests carried out on samples cured at 20°C. Changes in the linear dimensions of a sample can be caused by many factors. The glass powder used in the study contained more than 16% of Na₂O. The observed dimensions changes can result from the chemical shrinkage or expansion caused by the formation of hydrates. The impact of these two

C-S-H wzrasta wraz z czasem dojrzewania próbek. Efekt był zauważalny w każdej z serii zapraw, niezależnie od temperatury przechowywania, jednak zmiany nie były jednakowe. Dlatego w przypadku określenia udziału CH konieczne było przeprowadzenie analizy termograwimetrycznej, o której mowa w dalszej części pracy. Podobna, lub nawet identyczna, szerokość połówkowa pików na wykresach 5 i 5a nie odzwierciedla tej samej ilości CH, ponieważ na dyfraktogramach występują refleksy od wielu faz, a zatem inne fazy w analizowanej próbce, mogą wpływać na intensywność poszczególnych refleksów.

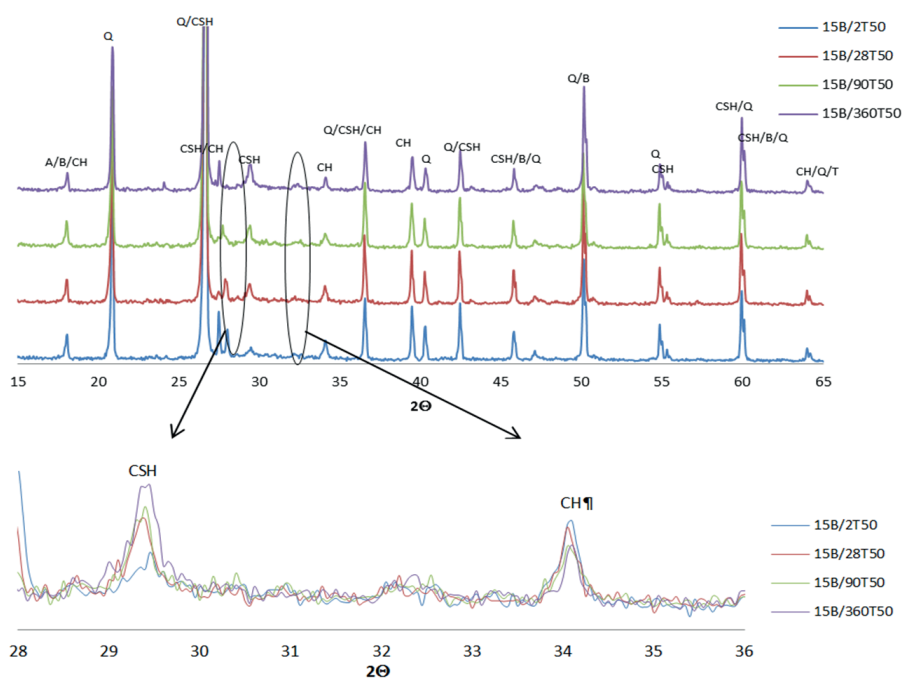
W parach, w których spoiwo zawierało 15% GŻW i 30% SM, oraz próbek z 30% GŻW i 15% SM dojrzewających 360 dni stwierdzić można, że refleksy fazy C-S-H mają podobną intensywność, dlatego również i ilości CH powinny być na podobnym poziomie. W rzeczywistości ilość wodorotlenku jest inna, w każdej z próbek w tych parach. Może to wykazywać, że SM mógłby zastąpić zarówno cement, jak i GŻW, przynajmniej biorąc pod uwagę rodzaje powstających produktów hydratacji.

4.4. Analiza termograwimetryczna

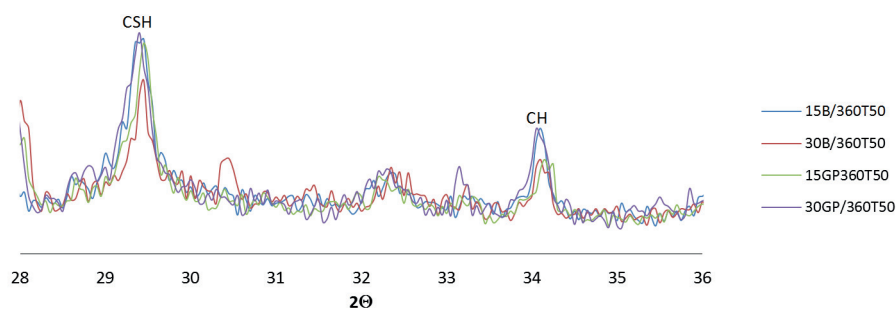
Pomiary termograwimetryczne przeprowadzono w celu oceny zawartości CH, w próbkach. Do określenia dokładnej zawartości CH w badanych próbkach, obliczono pierwszą i drugą pochodną z krzywej termograwimetrycznej. Uwzględniono również karbonatyzację wodorotlenku wapnia.

Jak pokazano w tabelicy 3, zawartość CH w próbkach 2. dniowych była duża, co wskazuje głównie na hydratację cementu, a nie na reakcję pucolanową. Zaprawy dojrzewające w podwyższonych temperaturach miały mniejszą zawartość CH, co świadczy o jego częściowym związaniu w fazie C-S-H, w wyniku reakcji pucolanowej. We wszystkich seriach zapraw zaobserwowano zmniejszenie zawartości CH w próbkach dwudniowych, dojrzewających w podwyższonych temperaturach. Udział CH był większy w zaprawach z większą, 30% substytucją cementu zarówno przez SM, jak i przez GŻW. Dodatkowo zaprawy z dodatkiem SM zawierały więcej CH niż zaprawy z GŻW. Efekt ten może być spowodowany wypieraniem CaO ze szkła, który powoduje strącanie CH, zawartego w roztworze. W tych warunkach ługowane wodorotlenki Na i K mogą również wypierać CH, który krystalizuje w matrycy cementowej.

Po 28 dniach hydratacji we wszystkich seriach zapraw nastąpiło zmniejszenie zawartości CH, co było związane z zachodzeniem reakcji pucolanowej, w której aktywna krzemionka reagowała z CH,



Rys. 5. Dyfraktogramy zapraw z dodatkiem 15% żużla wielkopieczowego dojrzewających w 50°C A – C₃S (alit), B – β- C₂S (belit), CSH – faza C-S-H, Q – kwarc, CH – portlandyt, T – TiO₂, C – kalcyt
Fig 5. Diffraction patterns of mortars with the 15% GBFS, maturing at 50°C A – C₃S (alite), B – β- C₂S (belite), CSH - CSH phase, Q - quartz, CH - portlandite, T - TiO₂, C - calcite



Rys. 5a. Porównanie dyfraktogramów zapraw z mielonym szkłem i żużlem wielkopieczowym dojrzewających w 50°C, CSH – faza C-S-H, CH – portlandyt

Fig 5a. Comparison of the diffraction patterns of mortars with the GP and GBFS addition, matured at 50°C. CSH - CSH phase, CH - Ca (OH)₂

phenomena is the most probable as the samples were cured in water. However, considering the presence of high content of alkali in the GP, the changes could be related to the ASR reaction. The applicable standards make the shrinkage dependent on the type and strength class of concrete [PN - EN 1992-1]. The ASTM C1260 standard test method for the potential alkali reactivity of aggregates allows a 0.1% change in linear dimensions after 6 months of non-accelerated curing. This value was not exceeded by any of the samples, in the test. It can be assumed that the expansion of 5-10⁻²% is safe. The mortars with the addition of glass showed expansion exceeding 0.05%. The most interesting, however, is that the mortar containing 30% of GP in the binder, was characterized by a lower expansion than the sample with the 15% addition of GP. The samples with GBFS substitution of cement show a practically constant linear changes and, similarly to glass

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ WODROTLENKU WAPNIA W POSZCZEGÓLNYCH ZAPRAWACH OBLICZONA NA PODSTAWIE ANALIZY TERMOGRAWIMETRYCZNEJ, ŁĄCZNIE Z CH, KTÓRY ULEGŁ KARBONATYZACJI

QUANTITIES OF CALCIUM HYDROXIDE IN INDIVIDUAL MORTARS CALCULATED ON THE BASIS OF TG MEASUREMENTS, INCLUDING THE CH CONVERTED INTO CALCIUM CARBONATE AS A RESULT OF THE REACTION WITH CARBON DIOXIDE

Czas dojrzewania, dni Curing time, days	Cement substitution / Zamiana cementu, %											
	B15			B30			GP15			GP30		
	Temperature / Temperatura, °C			Temperature / Temperatura, °C			Temperature / Temperatura, °C			Temperature / Temperatura, °C		
	20	50	80	20	50	80	20	50	80	20	50	80
2	9.75	7.86	6.16	9.87	8.05	7.55	10.02	8.29	7.13	10.61	9.93	7.57
28	6.77	6.56	6.04	6.66	6.11	5.71	9.07	7.72	7.47	9.29	8.31	7.19
90	7.48	7.44	7.11	7.21	7.04	7.41	8.33	7.78	8.36	8.88	8.48	8.15
360	4.79	5.53	3.53	5.17	6.25	3.97	8.41	7.55	6.49	7.53	7.93	6.51

z powstawaniem fazy C-S-H. Analizując zawartość CH w próbkach można stwierdzić, że wzrost temperatury dojrzewania powoduje przyspieszenie reakcji pucolanowej. W próbkach z dodatkiem GŻW występuje szybsze zmniejszenie CH, niż w zaprawach zawierających SM, co może wskazywać, że szkło jest dodatkiem mniej aktywnym. Mniejsze zmniejszenie CH może być jednak zaletą w niektórych zastosowaniach betonu, wymagających specjalnych rodzajów spoiw.

Po trzymiesięcznym okresie hydratacji zawartość CH w próbkach z SM nadal malała, ale znacznie wolniej niż w próbkach z GŻW, co zasługuje na podkreślenie. Może to wynikać z wpływu alkaliów lub spadku szybkości reakcji pucolanowej. Zawartość wodorotlenku w zaprawach zawierających GŻW była mniejsza niż w tych z SM. Zmniejszanie zawartości CH jest typowe w spoiwach zawierających żużel, a więc w przypadku cementów hutniczych, co pokazano na rys. 7.11 w podręczniku „Chemia Cementu i Betonu”.

Po roku hydratacji matryca cementowa wydaje się być bardzo stabilna. Zawartość CH, w przypadku zapraw zawierających GŻW, zmniejszyła się do tego stopnia, że badania rentgenograficzne nie wykazały jego zawartości. Prawdopodobnie jego zawartość była poniżej poziomu wykrywalności. Zaprawy z dodatkiem SM zawierały większą ilość CH, jednak w porównaniu z wczesnym okresem hydratacji udział CH zmniejszył się, co świadczy o tym, że SM ma własności pucolanowe. Co więcej, porównując serie zapraw dojrzewających rok, do hydratyzujących 90 dni, stwierdzić można, że udział CH, niezależnie od stopnia substytucji cementu, utrzymywał się na porównywalnym poziomie, co może wskazywać na to, że wyższe rozcieńczenie cementu dodatkiem SM nie wpływa znacznie na postęp hydratacji. Wskazywać to może na hydratację spoiw z dodatkiem SM, który przyspiesza ten proces, po dłuższym okresie dojrzewania, jednak dokładna rola szkła w procesie hydratacji nie jest jeszcze w pełni poznana. Zawartość znacznej ilości alkaliów w SM, których przeważnie unika się w zaprawach z OPC, prawdopodobnie odgrywa dominującą rolę w kształtowaniu właściwości stwardniałej matrycy. Zagadnienie to pozostaje otwarte,

powder, the increase in the amount of GBFS resulted in smaller changes in linear dimensions.

4.3. XRD analysis

In the XRD patterns [Fig. 5a], the characteristic peaks of CSH phase and portlandite [CH] are observed. The fragmentary diffractograms show the peaks that are characterized by the highest intensity and a lack of coincidence with the other components of the mortar. It was observed that the content of the C-S-H phase increases with the curing time of the samples. The effect was noticeable in each series regardless of the curing temperature and the changes did not have a regular character. Therefore, in the case of CH, it was necessary to conduct a TG analysis which is discussed in the next section of the article. A similar or even identical half-width of the peaks in Figures 5 and 5a does not reflect the same amount of CH in the samples, because multiple phases are present in the diffractograms and, therefore, other compounds can contribute to the intensity of the peaks.

Interesting conclusions can be drawn from the comparison between the 1-year-old mortars in which the binder contained 15% of GBFS and 30% of GP, as well as the samples with 30% of GBFS and 15% of GP. The XRD patterns indicate a fairly similar content of the CSH phase in each pair, so also the amount of CH should also be at a similar level. In fact, the content of hydroxide is different in each of the samples in the pairs. This could indicate that the glass powder could possibly substitute both cement and slag, at least when considering the types of hydration products.

4.4. Thermogravimetric measurements

Thermogravimetric measurements were carried out to assess the calcium hydroxide content in the samples and their degree of hydration. In order to determine the exact amount of CH present in the examined samples, the first and second derivatives were calculated. The carbonation of calcium hydroxide has also been taken into account.

natomiast z pewnością jest na tyle interesujące, że stanowi pole do dalszych badań.

5. Wnioski

1. Uzyskane wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierającej mielone szkło, pozwalają na jego stosowanie w różnych dziedzinach. Stosowanie SM pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji cementu oraz zmniejszenie śladu węglowego, poprzez ograniczenie emisji CO₂. Należy jednak podkreślić, że SM ma mniejszą reaktywność niż GŻW.

2. Właściwości zapraw zawierających SM, zachowywały się podobnie, w całym okresie badań. Próbki wykazywały stały, szybki wzrost wytrzymałości, do 90 dnia hydratacji. Po tym okresie wytrzymałość na ściskanie już nie wykazywała większego wzrostu. Jednak podobnie zachowywały się zaprawy z dodatkiem żużla wielkopieczowego, co oznacza, że SM może również być wykorzystane do produkcji cementu. Co ważne, wytrzymałość na ściskanie dwuletnich zapraw zawierających SM, nie uległa zmniejszeniu po autoklawizacji, w przeciwieństwie do zapraw z GŻW, w których stwierdzono znaczne pogorszenie wytrzymałości.

3. Ekspansja zapraw zawierających SM jest większa niż zapraw z dodatkiem GŻW. Dlatego też przy stosowaniu SM jako substytutu cementu, należy wziąć pod uwagę możliwą ekspansję. Trzeba jednak podkreślić, że zmierzone wartości ekspansji nie przekraczały niebezpiecznych wartości.

4. Wpływ temperatury na szybkość hydratacji zauważalny jest przede wszystkim we wczesnych okresach dojrzewania. W pierwszych dniach hydratacji wytrzymałość zapraw na ściskanie rośnie wraz z temperaturą dojrzewania. W późniejszych okresach dojrzewania, zależność wytrzymałości na ściskanie od temperatury, staje się mniej widoczna. Ponadto próbki dojrzewające w 20°C, po dłuższych okresach hydratacji, wykazywały większą wytrzymałość, niż próbki dojrzewające w wyższych temperaturach. Dlatego stosując SM jako składnika spoiw na skalę przemysłową, należy rozważyć zwiększenie temperatury w początkowym okresie dojrzewania, jeśli konieczne jest uzyskanie dużej wytrzymałości wczesnej.

5. SM można uznać za obiecujący, potencjalny przyszły składnik cementów powszechnego użytku. W pewnych warunkach SM może z powodzeniem zastąpić GŻW. Zastosowanie SM może okazać się korzystne w wielu technologiach, wykorzystujących autoklawizację lub stosujących spoiwa o niskim cieple hydratacji, co w przypadku SM uzyskuje się dzięki efektowi zmniejszenia zawartości cementu. Ponadto SM zastosować można w spoiwach, w których mała wytrzymałość wczesna nie jest ważna lub tam, gdzie możliwe jest zastosowanie podwyższonych temperatur dojrzewania. Jednak właściwości zapraw zawierających SM powinny być przedmiotem dalszych badań, gdyż procesy zachodzące w matrycy cementowej, nie zostały dostatecznie zbadane.

As is shown in Table 3, the calcium hydroxide content in 2-day samples was significant, which indicates that mainly cement hydration, not pozzolanic reaction, has taken place. The mortars cured at increased temperature were characterized by a higher CH consumption, due to the increased hydration rate and the on-going early-stage pozzolanic reaction. The reduction in the CH content in 2-day samples cured at elevated temperatures was noticed in all series. The content of CH was larger in the mortars with the higher, 30% substitution of cement with both GP and GBFS. Additionally, the mortars with the addition of GP contained more CH than the mortars with GBFS. The effect may be caused by the release of CaO from the hydrating glass, which in presence of sodium hydroxide displaces CH in the solution and causes its crystallization. Under these conditions, the leached alkalis can also displace the CH that crystallizes inside the cement matrix.

After 28 days of hydration, in all series, there was a decrease in the content of hydroxide related to the on-going pozzolanic reaction, in which active silica reacts with CH and forms additional amounts of C-S-H phase. When analyzing the content of CH in the samples, it can be deduced that the increase in curing temperature results in the acceleration of the pozzolanic reaction. The samples with GBFS addition are characterized by a faster decrease in the amount of CH than the mortars containing GP, which may suggest that the glass is a less effective additive. The lower CH consumption rate can, however, be an advantage in certain applications, requiring special kinds of binders.

The interesting fact is that after a three-month period of hydration, the amount of CH in the samples containing GP still decreased, but at a much lower rate than in the samples with GBFS. This may be a result of the presence of alkalis or the fact that the pozzolanic reaction begins to be controlled by the diffusion mechanism. In relevant series, the amount of hydroxide in mortars containing GBFS was lower than in those with GP.

After one year of hydration, the hardened matrix seems to be very stable. The content of CH, in the case of mortars containing GBFS, decreased to such an extent that the XRD analysis did not indicate its presence. The mortars with the addition of GP contained a higher amount of CH, however, compared to the early period of hydration, the CH content has decreased, which proves that glass powder is a pozzolanic additive. Moreover, comparing the series up to 90 days of curing, regardless of the degree of cement substitution, the content of hydration products remained at comparable levels, which may indicate that higher cement dilution does not affect the hydration progress. Moreover, in mortars with GP, the amounts of CH were very similar in both series or even lower for the higher content of the additive. This indicates that the hydration of GP accelerates after longer curing times, however, the exact role of glass in the hydration process is not fully understood yet. The presence of alkalis, which should be avoided in OPC mortars, probably plays a dominant role in the shaping of the properties of hardened matrix. This issue remains open, but it is certainly interesting enough to be the reason for further research.

Literatura / References

1. A. Mehta, D.K. Ashish, Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review. *J. Build. Eng.*, 29 (2020). 100888. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100888>.
2. 2020 cement production in numbers. Bulletin of Polish Cement Association, 2020.
3. M.C.G. Juenger, R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cem. Concr. Res.* **78**, 71–80 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>.
4. Ł. Kotwica, M. Chorembała, E. Kapeluszna, P. Stępień, J. Deja, M. Illikainen, Ł. Gołek, Influence of Calcined Mine Tailings on the Properties of Alkali Activated Slag Mortars. *Key Eng. Mater.* **761**, 83–86 (2018). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.761.83>.
5. Ł. Gołek, Ł. Kotwica, M. Chorembała, E. Kapeluszna, P. Stępień, J. Deja, M. Illikainen, Effect of metakaolinite on properties of alkali activated slag materials. *Key Eng. Mater.* **761**, 69–72 (2018).
6. ArcelorMittal Poland na stałe zamknie część surowcową krakowskiej huty, (n.d.). <https://poland.arcelormittal.com/media/artukul/news/arcelormittal-poland-na-stale-zamknie-czesc-surowcowa-krakowskiej-huty/> (accessed December 13, 2020).
7. P. Shoaie, F. Ameri, H. Reza Musaei, T. Ghasemi, C.B. Cheah, Glass powder as a partial precursor in Portland cement and alkali-activated slag mortar: A comprehensive comparative study. *Constr. Build. Mater.* **251**, 118991, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118991>.
8. J. Kim, J.H. Moon, J.W. Shim, J. Sim, H.G. Lee, G. Zi, Durability properties of a concrete with waste glass sludge exposed to freeze-and-thaw condition and de-icing salt, *Constr. Build. Mater.* **66**, 398–402 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.081>.
9. Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glass. *Cem. Concr. Res.* **30**, 91–100 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00213-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00213-6).
10. Ł. Kołodziej, J. Deja, Ł. Gołek, Application of glass cullet in binder production. *Cem. Wapno Beton* **16**(6), 349–354 (2011).
11. N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou, Partial substitution of silica fume with fine glass powder in UHPC: Filling the micro gap, *Constr. Build. Mater.* **139**, 374–383 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.084>.
12. S.A. Zareei, F. Ameri, P. Shoaie, N. Bahrami, Recycled ceramic waste high strength concrete containing wollastonite particles and micro-silica: A comprehensive experimental study. *Constr. Build. Mater.* **201**, 11–32 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.161>.
13. G.M.S. Islam, M.H. Rahman, N. Kazi, Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice. *Int. J. Sustain. Built Environ.* **6**, 37–44 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2016.10.005>.
14. Ł. Gołek, W. Szudek, M. Błądek, M. Cięciwa, The influence of ground waste glass cullet addition on the compressive strength and microstructure of Portland cement pastes and mortars, *Cem. Wapno Beton* **25**(6), 480–494 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.32047/CWB.2020.25.6.5>.
15. J. Cercel, A. Adesina, S. Das, Performance of eco-friendly mortars made with alkali-activated slag and glass powder as a binder. *Constr. Build. Mater.* **270**, 121457 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121457>.
16. Ł. Gołek, J. Deja, M. Sitarz, The role of aluminium ions during the slag activation process. *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B; Phys. Chem. Glas.*, **55**, no. 2, 111–117 (2014).

5. Conclusions

1. The compressive strength of mortars containing glass powder as a substitute for cement is sufficient for various applications. Moreover, the use of GP reduces the cost of cement production and the related CO₂ emissions. However, it should be emphasized that the GP is much less chemically active than the GBFS.
2. The properties of mortars containing GP were stable during the whole examination period. The samples exhibited a constant, high-rate increase in strength up to 90 days of hydration. After this period, no significant changes in the compressive strength of the samples were observed. Mortars with the addition of blast furnace slag behaved in a similar way, which means that the glass powder is as effective as common mineral additives. An important advantage of GP-containing mortars was the ability to maintain a high level of compressive strength after autoclaving, while for the autoclaved mortars with GBFS, the strength deteriorated.
3. The increase in linear dimensions of mortars containing GP is higher than of those with GBFS. Therefore, when using GP as a component of the binder, expansion should be considered, although its values were not hazardous for the samples cured at ambient temperatures.
4. The influence of temperature on hydration rate is observed mainly in the early stages of the reaction. At this period, the compressive strength of mortars increases with curing temperature. At later stages of hydration, this dependency decreases and curing at 20°C rather than at elevated temperature often yields higher long-term compressive strengths. Therefore, when using GP as a binder component on the industrial scale, it should be considered whether to increase the temperature slightly in the initial curing period in order to obtain the best possible hydration conditions.
5. Waste glass can be considered as a future component of cements. As an additive, accounting for the presence of alkalis, GP can compete with common SCMs like GBFS. The use of GP can prove beneficial in many technologies that require autoclaving or the use of binders with low hydration heat (which, in case of GP, is achieved due to the cement dilution effect). Another possible applications involve those in which the low early compressive strength is irrelevant or where it is possible to use elevated curing temperatures. However, the properties of the GP-containing mortars should be the subject of further research, as not all mechanisms occurring in the cement matrix have been sufficiently understood, which prevents their wide-scale industrial use.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

17. Introduction - User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction - FHWA-RD-97-148, (n.d.). <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/97148/intro.cfm> (accessed December 13, 2020).
18. T. Ichikawa, M. Miura, Modified model of alkali-silica reaction. *Cem. Concr. Res.* **37**, 1291–1297 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.008>.
19. M.N.N. Khan, A.K. Saha, P.K. Sarker, Evaluation of the ASR of waste glass fine aggregate in alkali activated concrete by concrete prism tests. *Constr. Build. Mater.* **266** (2021). 121121. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121121>.
20. Z. Wang, C. Shi, J. Song, Effect of glass powder on chloride ion transport and alkali-aggregate reaction expansion of lightweight aggregate concrete. *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* **24**, 312–317 (2009). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11595-009-2312-0>.
21. A. Sacconi, M.C. Bignozzi, ASR expansion behavior of recycled glass fine aggregates in concrete, *Cem. Concr. Res.*, **40**, 531–536 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.003>.
22. N. Neithalath, J. Persun, A. Hossain, Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume. *Cem. Concr. Res.* **39**, 473–481 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.006>.
23. Ł. Gólek, Glass powder and high-calcium fly ash based binders – Long term examinations. *J. Clean. Prod.* **220**, 493–506 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.095>.
24. C. Johnston, Waste Glass as Coarse Aggregate for Concrete. *J. Test. Eval.* **2**, 344–350 (1974). <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/JTE10117J>.
25. I.B. Topçu, M. Canbaz, Properties of concrete containing waste glass. *Cem. Concr. Res.* **34**, 267–274 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.07.003>.
26. N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash. *Cem. Concr. Compos.* **30**, 486–496 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.02.001>.
27. R.-U.-D. Nassar, P. Soroushian, Green and durable mortar produced with milled waste glass. *Mag. Concr. Res.* **64**, 605–615 (2012). <https://doi.org/10.1680/mac.11.00082>.
28. A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete. *Cem. Concr. Res.* **34** (2004) 81–89. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00251-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00251-5).
29. J.A. Jain, N. Neithalath, Chloride transport in fly ash and glass powder modified concretes - Influence of test methods on microstructure. *Cem. Concr. Compos.* **32**, 148–156 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.010>.
30. N. Schwarz, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration. *Cem. Concr. Res.*, **38**, 429–436 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.001>.
31. V. Vaitkevičius, E. Šerelis, H. Hilbig, The effect of glass powder on the microstructure of ultra high performance concrete. *Constr. Build. Mater.* **68**, 102–109 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.101>.
32. M.N.N. Khan, A.K. Saha, P.K. Sarker, Reuse of waste glass as a supplementary binder and aggregate for sustainable cement-based construction materials: A review. *J. Build. Eng.* **28** (2020). 101052. <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.101052>.
33. M. Kamali, A. Ghahremaninezhad, An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders. *Constr. Build. Mater.* **112**, 915–924 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.085>.
34. Ł. Gólek, E. Kapeluszna, Comparison of the properties of alkali activated monticellite and gehlenite glasses. *Cem. Wapno Beton.* **19**(6), 19, 416–421 (2014).
35. Ł. Gólek, E. Kapeluszna, K. Rzepa, Investigations of the glass activity in municipal and special incinerating plants waste. *Cem. Wapno Beton* **22**(1), 77–89 (2017).
36. Ł. Gólek, J. Deja, M. Sitarz, The hydration process of alkali activated calcium aluminosilicate glasses. *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.*, **60**, 78–90 (2019). <https://doi.org/10.13036/17533562.60.2.14026>.
37. H. Jang, S. Jeon, H. So, S. So, Properties of different particle size of recycled TFT-LCD waste glass powder as a cement concrete binder. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **16**, 2591–2597 (2015). <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0331-7>.
38. M. Kamali, A. Ghahremaninezhad, Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **98**, 407–416 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010>.
39. H. Du, K.H. Tan, Properties of high volume glass powder concrete. *Cem. Concr. Compos.* **75**, 22–29 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.10.010>.
40. A. Khmiri, M. Chaabouni, B. Samet, Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars. *Constr. Build. Mater.* **44**, 74–80 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.040>.
41. M. Mirzahosseini, K.A. Riding, Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). *Cem. Concr. Compos.* **56**, 95–105 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.004>.
42. J. Xin Lu, Z. hua Duan, C.S. Poon, Combined use of waste glass powder and cullet in architectural mortar. *Cem. Concr. Compos.* **82**, 34–44 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.011>.
43. K. Pacewicz, A. Sobotka, Ł. Gólek, Characteristic of materials for the 3D printed building constructions by additive printing, *MATEC Web Conf.*, **222** (2018). 01013. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822201013>.
44. M. Mirzahosseini, K.A. Riding, Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder. *Cem. Concr. Res.* **58**, 103–111 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.015>.
45. C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cem. Concr. Res.* **35**, 987–993 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.015>.
46. S. Liu, G. Xie, S. Wang, Effect of curing temperature on hydration properties of waste glass powder in cement-based materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**, 47–55 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4095-6>.
47. S.C. Kou, F. Xing, The Effect of Recycled Glass Powder and Reject Fly Ash on the Mechanical Properties of Fibre-Reinforced Ultrahigh Performance Concrete. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 1–8 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/263243>.
48. CO₂ European Emission Allowances, (n.d.). <https://markets.businessinsider.com/commodities/co2-european-emission-allowances> (accessed November 12, 2020).
49. A. Mohajerani, J. Vajna, T.H.H. Cheung, H. Kurmus, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review. *Constr. Build. Mater.* **156**, 443–467 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005>.

50. EU Glass Packaging Closed Loop Recycling Steady at 74 percent - FEVE, (n.d.). <https://feve.org/recyclingstats2018/> (accessed April 10, 2018).
51. S. Diamond, Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties, in: Proc. a Conf. Held Tapt. Hall, 1976, pp. 2–30.
52. L.E. Menchaca-Ballinas, J.I. Escalante-García, Limestone as aggregate and precursor in binders of waste glass activated by CaO and NaOH. *Constr. Build. Mater.* **262**, 120013 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120013>.