

Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych zawierających granulowany żużel wielkopiecowy, zeolit i wapień

Performance of multicomponent Portland cements containing granulated blast furnace slag, zeolite, and limestone

Myroslav Sanytsky^{1*}, Aleksandr Usherov-Marshak², Tetiana Kropyvnytska¹, Iryna Heviuk¹

¹ Lviv Polytechnic National University, Ukraine

² Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Ukraine

*corresponding author: M. Sanytsky, e-mail: msanytsky@ukr.net

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu granulowanego żużla wielkopiecowego, naturalnej pucolany [superzeolit] i mączki wapiennej na właściwości cementów wieloskładnikowych. Stwierdzono, że synergiczne połączenie wymienionych dodatków mineralnych, biorąc pod uwagę wpływ rozkładu wielkości cząstek według objętości i powierzchni, a także ustalenie wskaźników wpływu czynników fizycznych, takich jak wodoządnosc, wydzielanie mleczka, aktywnosc pucolanowa, ciepło hydratacji na zestaw właściwości zaczynu i betonu: urabialność, wytrzymałość normowa i wczesna, emisja CO₂, pozwala uzyskać technologicznie zoptymalizowane cementy portlandzkie wieloskładnikowe. Wyniki wykazały, że oddzielne mielenie poszczególnych składników, optymalizacja składu ziarnowego żużla, superzeolitu i mączki wapiennej, z uwzględnieniem rozkładu wielkości cząstek według powierzchni, umożliwia wytwarzanie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego o dużej wytrzymałości wczesnej CEM II/B-M 42,5 R LH.

Słowa kluczowe: cementy portlandzkie wieloskładnikowe, granulowany żużel wielkopiecowy, superzeolit, mączka wapienna, rozkład wielkości cząstek, duża wytrzymałość wczesna

Summary

The paper presents the results of research on the influence of granulated blast furnace slag, natural pozzolana [superzeolite], and limestone powder on the performance of multi-component cements. It was found that the synergistic combination of mineral additives of different genesis, taking into account the influence of the particle size distribution [PSD] by volume and surface area, as well as the determination of indicators of the influence of physical factors such as water demand, bleeding, pozzolanic activity, the heat of hydration on the set of properties of paste and concrete: workability, standard, and early strength, global warming potential, allows to obtain technologically optimized multi-component Portland cements. The results showed that the production of multi-component Portland cement with high early strength CEM II/B-M 42.5 R-LH ensures separate grinding of individual constituents, optimization of grain composition of slag, superzeolite, and limestone powder taking into account the PSD by surface area.

Keywords: multi-component Portland cements, granulated blast furnace slag, superzeolite, limestone powder, particle size distribution, high early strength

1. Wprowadzenie

W wyniku wymagań UE zwiększa się udział produkcji cementów o małej zawartości klinkieru, a więc o mniejszym wpływie na środowisko (1). Jednak producenci konstrukcji monolitycznych i żelbetowych preferują cementy portlandzkie o klasie wytrzymałości 42,5R, a więc o dużej wytrzymałości wczesnej. Racjonalnym rozwiązaniem problemu uzyskania ekologicznych spoiw dobrej jakości jest zastosowanie odpowiedniej technologii cementu portlandzkiego

1. Introduction

Market evolution of cements in the EU testifies to the growth of production of clinker-efficient cements with a low-carbon footprint (1). At the same time, manufacturers of monolithic and reinforced concrete structures prefer Portland cements of strength class 42.5 with high early strength. A rational solution to the problem for obtaining eco-friendly high-quality binders is the Portland composite cements type CEM II/B-M, with several main constituents (2, 3).

wieloskładnikowego CEM II/B-M, z kilkoma dodatkami mineralnymi (2, 3). Ważnym problemem w procesie produkcji tych cementów jest dostosowanie odpowiedniego udziału dodatków mineralnych w stosunku do klinkieru, zapewniającego uzyskanie właściwości tego cementu porównywalnych z cementem portlandzkim CEM I.

Większość cementowni wykorzystuje granulowany żużel wielkopiecowy i popiół lotny jako dodatki mineralne. Jednak cementy żużlowe często wykazują mniejszą szybkość narastania wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia (4, 5). Stwierdzono (6), że dodatek do cementu żużla o dużym rozdrobieniu, zawierającym głównie cząstki o uziarnieniu mniejszym od 10 μm powoduje przyspieszenie jego hydratacji, co powoduje równocześnie poprawę mikrostruktury zaczynu. Jednakże przy zwiększeniu stopnia rozdrobienia żużla rośnie zużycie energii, a więc także koszty mielenia. Należy również zauważyć, że w nadchodzących latach spodziewany jest niedobór żużla dobrej jakości i w niektórych krajach już obserwuje się ograniczone zasoby tego dodatku.

Z tego względu przemysł cementowy podejmuje badania mające na celu zwiększenie wytrzymałości cementów wieloskładnikowych, z małym dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego. Wymaga to poszukiwania nowych dodatków mineralnych, szczególnie przy stosowaniu naturalnych i przemysłowych pucolan. Właściwości pucolanowe popiołu lotnego o małej zawartości wapna, zależą od składu chemicznego i zawartości fazy szklistej, co decyduje o ich przydatności dla przemysłu cementowego. Jednak cementy zawierające popiół lotny mają zwykle mniejszą wytrzymałość wczesną. Aktywność pucolanowa popiołu lotnego zwiększa się wraz ze zwiększeniem udziału drobnych frakcji, szczególnie mniejszych od 15 μm . W tym przypadku twardnienie wieloskładnikowego cementu jest znacznie szybsze, a popiół lotny o takim stopniu rozdrobienia może być zaliczony do grupy „superpucolan” (7). Poprawę wytrzymałości spoiw zawierających popiół lotny można osiągnąć przez zastosowanie innych dodatków mineralnych o większej reaktywności (8).

W Europie występują duże zasoby tufów zeolitowych, które wydają się być dobrym źródłem naturalnej pucolany. Trzeba jednak pamiętać, że zeolity zwiększają zapotrzebowanie na wodę cementu, co prowadzi do spowolnienia rozwoju ich wytrzymałości (9). Jednocześnie bardzo obiecujące jest zastosowanie „superzeolitu”, o bardzo drobnym uziarnieniu, który jest naturalnym zeolitem, zmielonym do większego rozdrobienia od cementu. Taka „superpucolana”, zapewnia wzrost gęstości opakowania zaczynu cementowego, przy tej samej urabialności. Superzeolit może być stosowany do zastąpienia części cementu i zmniejszenia emisji CO_2 , związanej z produkcją betonu (10).

Ostatnio nastąpił wzrost produkcji cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A-LL. Jest ona nawet większa od cementu portlandzkiego CEM I. Dodatek wapienia do cementu ma zróżnicowany wpływ na jego właściwości, szczególnie w zależności od pochodzenia tego materiału oraz warunków stosowania betonu (11).

Zawartość dodatków mineralnych w cementach wieloskładnikowych jest ograniczona, ze względu na ich mniejszą reaktyw-

An important problem in the production process of clinker-efficient cements is the establishment of suitable combinations of the clinker with mineral additives, the performance of which is comparable to ordinary Portland cement CEM I.

Most cement plants use granulated blast furnace slag and fly ash as mineral constituents. However, concretes based on such blended cements exhibit a reduced strength development at an early age (4, 5). It was found (6) that the addition of a slag of high fineness to the cement, which contains mainly particles with a size smaller than 10 μm , accelerated its hydration, which at the same time improved the microstructure of the paste. However, as the degree of grinding of the slag increases, the energy consumption increases, as well as the grinding costs. It should also be noted that in the coming years a shortage of high-quality slag is expected in the cement industry, and in some countries, there are observed limited resources of these components.

Therefore, cement plants are making efforts to increase the efficiency of composite cements with a reduced content of granulated blast furnace slag. This necessitates the search for new combinations of supplementary cementitious materials, especially using natural and industrial pozzolans. The pozzolanic properties of low-calcium fly ash depend on the chemical composition and the unstable silica-aluminum-potassium glassy phase content, which contributes to its widespread use in the cement industry. However, fly-ash-containing cements are usually characterized by lower early strength development. The pozzolanic activity of fly ash grows with an increase in the fine fraction content [less than 15 μm]. In this case, the hardening of blended cement is significantly accelerated and highly dispersed fly ash belongs to the class of superpozzolana (7). An improvement in the strength of fly ash containing binders can be achieved by using more reactive components in their composition (8).

In the European region, the high resources of zeolite tuffs seem to be a good source of natural pozzolan. However, zeolite is characterized by increased water demand, which leads to a slowdown in the strength development of blended cements (9). At the same time, it is very promising to use of superzeolite which is a natural zeolite ground to higher fineness than cement. Being a superpozzolana, it provides an increase in the packing density of cementitious paste and also significantly improves the cohesiveness at the same flowability. Superzeolite can be used to replace part of the cement and reduce the carbon footprint of concrete production (10).

Recently, there has been an increase in the production of Portland limestone cements CEM II/A-LL and their quantity is now greater than Portland cement CEM I. The addition of limestone to cement has a different effect on its properties, especially depending on the origin of this material and the conditions of concrete use (11).

Substitution levels of mineral additives in composite cements are limited due to their lower reactivity compared to the clinker phases and as a result the slow strength development. Palm and Wolter showed (12) that the decrease in strength, caused by clinker replacement can be compensated by optimization of particle size

ność, w porównaniu z klinkierem, a w rezultacie spowolnionym rozwojem wytrzymałości. Palm i Wolter (12) wykazali, że spadek wytrzymałości, spowodowany zastępowaniem klinkieru przez dodatki mineralne, może być zrównoważony doбором rozkładu wielkości cząstek tych składników, przy jednoczesnej korzystnej ich zawartości. W tym przypadku wielkość cząstek klinkieru powinna mieścić się w zakresie średniej i najdrobniejszej frakcji, co jest szczególnie ważne dla przyrostu wczesnej wytrzymałości. Optymalizacja rozkładu wielkości cząstek prowadzi do lepszego wypełnienia pustych przestrzeni w zaczynie, a tym samym zmniejsza zawartość wody zarobowej, co powoduje wzrost wytrzymałości betonu.

Technologia betonów, związanych z małą emisją CO₂, dzięki zastosowaniu reaktywnych dodatków mineralnych, dotyczy cementu o dużej klasie wytrzymałości i składników przyjaznych dla środowiska (13). Produkuje się cementy wieloskładnikowe zawierające klinkier portlandzki, żużel wielkopiecowy, popioł lotny i wapień. Właściwości tych cementów poprawiono dzięki dostosowaniu stopnia rozdrobnienia składników, co pozwala zrównoważyć mniejszą ich hydrauliczność, dzięki efektowi synergicznemu (14). Zmieniając rodzaj i udział dodatków mineralnych oraz ich rozdrobnienie, wykazano możliwość uzyskania zaczynów cementowych, o założonej mikrostrukturze. Aby to osiągnąć, konieczne jest szczegółowe zbadanie właściwości dodatków mineralnych, w celu opracowania metod zwiększania ich reaktywności, a tym samym utrzymania wytrzymałości cementów wieloskładnikowych na dobrym poziomie.

Wielkość cząstek klinkieru i dodatków mineralnych jest cennym wskaźnikiem jakości wieloskładnikowych cementów. Rozkład wielkości cząstek [RWC] i powierzchnia właściwa tych spoiw mają duży wpływ na właściwości świeżych zaczynów cementowych i po ich stwardnieniu (15). Z reguły w tym przypadku zwykle bierze się pod uwagę rozkład wielkości cząstek w stosunku do objętości lub masy spoiwa. Ważne jest również zbadanie wpływu rozkładu wielkości cząstek w stosunku do powierzchni, na reaktywność głównych składników spoiwa.

Ostatnio popioły lotne mogą różnić się właściwościami, ze względu na spalanie paliw alternatywnych oraz różne techniki spalania węgla w elektrowniach. W przyszłości, ze względu na przejście na odnawialne źródła energii, może nie powstawać wystarczająca ilość popiołu w elektrowniach węglowych. Dlatego ważne znaczenie ma optymalizacja właściwości cementów wieloskładnikowych, należących do grupy CEM II/B-M. Zawierają one, oprócz klinkieru i granulowanego żużla wielkopiecowego, naturalne dodatki mineralne, do których należą: zeolit i wapień. Powinny one zapewnić korzystne właściwości zaczynu, a mianowicie urabialność, oraz wczesną i normową wytrzymałość i trwałość betonu, przy uwzględnieniu kosztów produkcji oraz wpływu na środowisko.

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu dodatków mineralnych na właściwości kompozytów cementowych, w celu opracowania technologii cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/B-M, o dużej wytrzymałości wczesnej. Jako dodatki mineralne stosowano granulowany żużel wielkopiecowy, naturalną pucolanę [superzeolit] i wapień.

distribution with favorable content at the same time. In this case, the clinker particle size should be in the range of medium and ultrafine particles, which is especially important for the development of early strength. Optimizing the particle size distribution leads to better filling of the voids in the paste, and thus reduces the mixing water content, which increases the strength of the concrete.

The technology of low-carbon concretes due to the use of reactive mineral additives, applies to the cement with a high strength class and eco-friendly constituents (13). Considerable interesting multi-component cements contain Portland cement clinker, slag, V-fly ash, and limestone. The properties of these cements have been improved by adjusting the grinding degree of the constituents, which allows to balance their lower hydraulicity, thanks to the synergistic effect (14). By changing the type, the amount, and size of additives the possibility of obtaining the micro-structurally designed cement pastes was shown. To achieve this, it is necessary to study the properties of the mineral additives in detail, in order to develop methods to increase their reactivity and thus maintain the strength of multi-component cements at a good level.

The particle size of clinker and additives is a valuable indicator of the quality and performance of multi-component cements. The particle size distribution [PSD] and the specific surface area of these binders have a large impact on the properties of fresh cement pastes and after their hardening (15). As a rule, in this case, usually considers PSD by volume or weight. It is also important to study the influence of the PSD by surface area on the reactivity of the binders main constituents.

Recently, fly ash properties became variable quality, due to the co-firing of alternative fuels and the different coal combusting techniques in power plants. In the future, due to the transition to renewable energy sources, there will also be not enough fly ash from coal-fired power plants. Therefore, it is important to optimize the performance of multi-component cements type CEM II/B-M. They contain, in addition to clinker and granular blast furnace slag, natural mineral additives, which include: zeolite and limestone. They should ensure the favorable properties of the paste, namely workability, as well as early and standard strength and durability of the concrete, taking into account production costs and environmental impact.

The article presents the results of research on the influence of mineral additives on the properties of cement composites in order to develop the technology of multi-component Portland cements with high early strength type CEM II/B-M. Granulated blast furnace slag, natural pozzolana [superzeolite], and limestone were used as mineral additives.

2. Materials and methods

The research covered multi-component Portland cements obtained from industrial cement CEM I 42.5 R from one producer. The following mineral additives were used: ground granulated blast furnace slag [GGBFS] from Kryvyi Rih, superzeolite [superfine

2. Materiały i zakres badań

Badaniami objęto cementy portlandzkie wieloskładnikowe, uzyskane z przemysłowego cementu CEM I 42,5 R od jednego producenta. Zastosowano następujące dodatki mineralne: mielony granulowany żużel wielkopiecowy [MGŻW] z Krzywego Rogu, superzeolit [super drobny zeolit [SDZ]]. Uzyskuje się przez bardzo drobne zmielenie tufu zeolitowego ze złoża Sokyrnicki oraz mączkę wapienną [MW], przy czym wapień LL pochodził ze złoża Dubiwickie. Skład chemiczny zastosowanych surowców podano w tablicy 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF USED MATERIALS

Składnik / Component	Zawartość, % masowy / Content, % by mass			
	Klinkier / Clinker	Granulowany żużel wielkopiecowy Granulated blast-furnace slag	Zeolit / Zeolite	Wapień / Limestone
CaO	66.30	44.28	17.63	54.40
SiO ₂	20.81	38.29	54.99	0.29
Al ₂ O ₃	5.20	7.78	10.53	0.40
Fe ₂ O ₃	3.90	1.56	1.48	0.11
MgO	0.87	5.67	1.80	0.40
K ₂ O	1.17	0.56	2.89	0.07
Na ₂ O	0.04	0.24	1.59	0.00
SO ₃	0.86	1.26	0.18	0.08
Straty prażenia / LOI	0.85	0.36	8.91	44.25

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI SUROWCÓW

PROPERTIES OF MATERIALS

Składniki główne / Main constituents	Właściwości / Properties	
Cement portlandzki CEM I Ordinary Portland cement CEM I	Powierzchnia właściwa wg. Baine'a / Blaine finenesses, m ² /kg	360
	Skład fazowy, % masowy / Phase composition, % by mass	
	C ₃ S	62.4
	C ₂ S	12.9
	C ₃ A	7.1
	C ₄ AF	12.3
Mielony granulowany żużel wielkopiecowy Ground granulated blast furnace slag	Zawartość fazy szklistej, % masowy / Glassy phase, % by mass	80
	Powierzchnia właściwa wg. Baine'a / Blaine finenesses, m ² /kg	400
	Stosunek / ratio, -	1.30
	Zawartość Al ₂ O ₃ , % masowy / Al ₂ O ₃ content, % by mass	7.78
Superzeolit / Superzeolite	Powierzchnia właściwa wg. Baine'a / Blaine fineness, m ² /kg	1200
	Skład fazowy, % masowy / Phase composition, % by mass	
	Klinoptilolit / Clinoptilolite [(Na,K) ₄ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) ₂₄ H ₂ O]	60
	Skaleń potasowy / K-feldspar	14.7
	Kwarc / Quartz	7.1
	Illit / Illite	4.1
	Plagioklasy / Plagioclases	3.5
Mielony wapień / Limestone powder	Powierzchnia właściwa wg. Baine'a / Blaine fineness, m ² /kg	700
	Zawartość CaCO ₃ , % masowy / CaCO ₃ content – % by mass, - 0,15 % by mass.	95
	Zawartość minerałów ilastych, % masowy / Clay content, % by mass	0.15

Właściwości materiałów do produkcji cementów portlandzkich wieloskładnikowych podano w tablicy 2.

Cementy wieloskładnikowe przygotowano mieszając przez 5 min w laboratoryjnym młynku kulowym cement portlandzki CEM I 42,5 R z wcześniej zmielonymi: żużłem, zeolitem, mączką wapienną, a także ich mieszaninami. Wytrzymałość na ściskanie cementów określono na próbkach zaprawy 40 mm x 40 mm x 160 mm o współczynnika woda/cement równym 0,50, zgodnie z normą EN 196-1. Urabialność zapraw cementowych oznaczono za pomocą badania konsystencji metodą stolika rozplwu, zgodnie z EN 1015-3. Uziarnienie materiałów określono za pomocą powierzchni właściwej badanej wg. Blaine'a, zgodnie z normą ASTM C204.

Rozkład wielkości cząstek próbek drobno zmielonych dodatków mierzono za pomocą granulometru laserowego Malvern Mastersizer 3000, w zawieszynie izopropanolu. Zakres wielkości mierzony przez Malvern Mastersizer wynosi od 0,01 do 3000 μm . Laserowy analizator Mastersizer 3000 umożliwia oznaczenie $D_v(50)$, $D_v(10)$ i $D_v(90)$ [standardowe wartości procentowe uzyskiwane z laserowej analizy wielkości cząstek], średniej średnicy objętościowej oznaczonej przez $D[4;3]$, a także oznaczenie średniej średnicy cząstki dla danej powierzchni właściwej materiału, określonej jako $D[3;2]$. Jest ona także znana jako średnia średnica Sautera, która oznacza średni wymiar cząstki, dla danego ich zbioru, o znanej powierzchni właściwej. Szczegóły można znaleźć w normie angielskiej British Standard BS 2955:1993.

Proces hydratacji cementów wieloskładnikowych badano rentgenograficznie oraz za pomocą mikroskopii elektronowej i analizy termogravimetrycznej. Ocenę aktywności pucolanowej dodatków oznaczono jako zdolność do absorpcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$, z jego nasyconego roztworu. W tym przypadku kryterium stanowi ilość zaabsorbowanego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w mg, przez 1 g dodatku mineralnego.

Za pomocą kalorymetrii izotermicznej (16), badano szybkość oraz ilość wydzielonego ciepła, stosując $w/c = 0,40$ i $T = 25^\circ\text{C}$.

3. Wyniki badań i dyskusja

Właściwości wieloskładnikowych cementów portlandzkich zależą od właściwości fizycznych i chemicznych oraz składu mineralnego ich głównych składników. Aby opracować składy cementów wieloskładnikowych, przeprowadzono kompleksową ocenę uziarnienia składników głównych. Wielkość cząstek cementu decyduje o szybkości jego reakcji z wodą. Cząstki o średnicy 1,0 μm w pełni reagują w ciągu 1 dnia, podczas gdy cząstki o średnicy 10 μm za około 1 miesiąc, jednocześnie zawartość frakcji mniejszej od 30 μm decyduje o wytrzymałości cementu w okresie 28 dni. Innym czynnikiem, związanym z rozdrobnieniem cementu i określającym jego reaktywność we wczesnych okresach, jest powierzchnia właściwa, ponieważ o wielkości pola powierzchni decydują najmniejsze cząstki (17).

Jak wynika z tablicy 3, objętościowe i powierzchniowe średnie średnice materiałów cementowych różnią się znacznie. Średnia

na 40 mm x 40 mm x 160 mm mortar prisms with a water/cement ratio of 0.50 according to EN 196-1 Standard. Determination of the workability of fresh cement mortars [consistency by flow table] was carried according to EN 1015-3. The fineness of cementitious materials was characterized by the specific surface area using the Blaine air permeability test, which is described by an ASTM C204 standard.

The particle size distribution of the finely ground additives was measured by Malvern Mastersizer 3000 laser granulometer, in isopropanol suspension. The samples were mixed with isopropanol in small plastic containers using an ultrasonic bath. The size range measured by the Malvern Mastersizer is 0.01 to 3000 μm . The Mastersizer 3000 laser analyzer allows to set the $D_v(50)$, $D_v(10)$, and $D_v(90)$ [standard percentages from laser particle size analysis], the volume mean diameter denoted by $D[4;3]$, and also determine the mean particle diameter for given specific surface area of the mineral additive, defined as $D[3;2]$. It is also known as the Sauter mean diameter, which is the mean particle size, for a given set of them, with a known specific surface area. Details can be found in British Standard BS2955 1993.

The hydration process of multi-component cements was studied by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. The evaluation of the pozzolanic activity of the mineral additives was carried out on their ability to bind $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from its saturated solution. In this case, the criterion is the amount of bounded $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in mg for 1 g of mineral additive.

By means of isothermal calorimetry (16), the speed and the amount of the evolved heat were tested, using $w/c = 0.40$ and $T = 25^\circ\text{C}$.

3. Results and discussion

The performance of multi-component Portland cements depends on the physical and chemical properties and mineral composition of their main constituents. In order to develop the compositions of multi-component cements, a comprehensive assessment of the particle size distribution of the main constituents was carried out. The size of cement particles determines the rate of their reaction with water. Particles with a diameter of 1.0 μm will fully react within 1 day, while particles with a diameter of 10 μm in about 1 month, at the same time the content of the fraction smaller than 30 μm determines the strength of the cement within 28 days. Another factor related to cement fineness and determining its reactivity in the early periods is the specific surface area because the quantity of the surface area is determined by the smallest particles (17).

As can be seen from Table 3, the volume and surface area mean diameters of the cementitious materials differ significantly. The volume mean diameter $D[4;3]$ for CEM I corresponds to 24.8 μm , and for additives, it varies from 28.6 to 46.4 μm . The surface area mean diameter $D[3;2]$ for CEM I is 5.21 μm , and for mineral additives, it is from 5.22 to 8.29 μm .

Materiał / Material	Ø<1 μm, %	Ø<5 μm, %	Ø <10 μm, %	Ø <20 μm, %	<60 μm, %	D[3;2] μm	D[4;3] μm	D _v (10) μm	D _v (50) μm	D _v (90) μm
CEM I	4.26	21.86	37.46	60.41	97.52	5.21	24.8	2.76	18.1	56.5
Żużel / Slag	3.51	21.91	38.69	55.02	87.18	6.41	36.2	2.53	17.5	76.6
Superzeolit / Superzeolite	6.65	23.47	38.75	58.76	87.92	5.22	28.6	1.93	15.6	66.6
Mielony wapień / Limestone powder	1.97	16.67	33.69	50.03	77.60	8.29	46.4	3.92	23.3	125.0

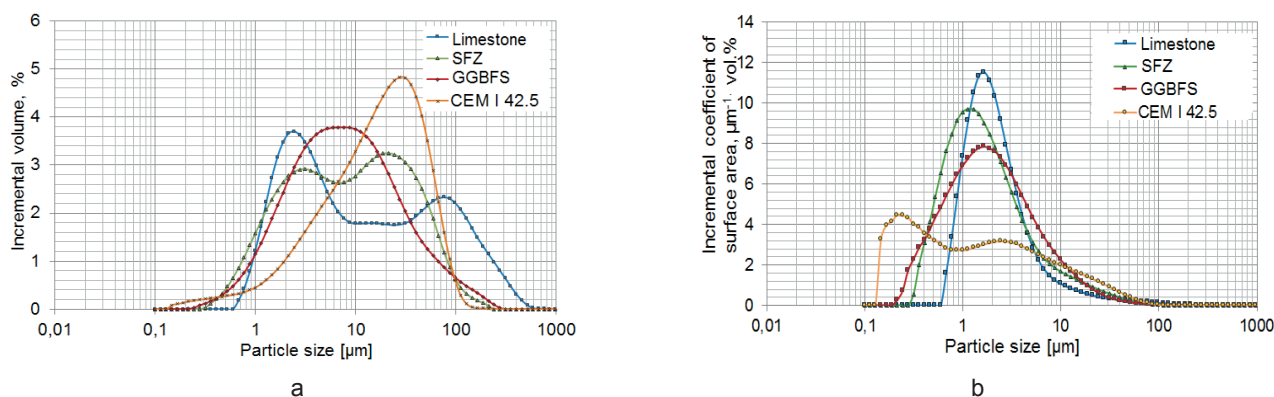
średnica objętościowa D[4;3] dla CEM I wynosi 24,8 μm, a dla dodatków mineralnych waha się od 28,6 do 46,4 μm. Średnia średnica powierzchniowa D[3;2] dla CEM I wynosi 5,21 μm, a dla dodatków mineralnych jest zawarta w przedziale od 5,22 do 8,29 μm.

Objętościowy rozkład wielkości cząstek dla wzorcowego cementu portlandzkiego CEM I i dodatków mineralnych pokazano na rysunku 1 a. Należy zauważyć, że krzywe objętościowe rozkładu wielkości cząstek dla dodatków mineralnych SDZ i MW, wyróżniają się zawartością dwóch frakcji. Frakcje drobnych cząstek mieszczą się w zakresie do 10 μm, a ich zawartość dla SDZ i MW wynosi odpowiednio 39% i 34% objętościowych. W przypadku CEM I i MGŻW występuje jedno maksimum w rozkładzie objętościowym z D_{max} przy odpowiednio 30 μm i 8 μm.

Reaktywność materiałów cementowych zależy od składu fazowego oraz powierzchni ziarn cementu, która bardziej zależy od powierzchniowego niż od objętościowego RWC. W celu oszacowania RWC względem powierzchni materiałów cementowych obliczono współczynnik przyrostu powierzchni [WPP] dla poszczególnych frakcji, zgodnie z metodą podaną w pracy autorów (19). Współczynnik ten definiuje się jako iloraz A/V dla danej wielkości cząstek [stosunek pola powierzchni cząstki do jej objętości, μm⁻¹] i zawartości objętościowej każdej frakcji materiału, na podstawie RWC odpowiednio powierzchniowego i objętościowego. Wartość WPP określa aktywność powierzchniową danej wielkości cząstek, w zbiorze ziaren cementu. Jak widać na rysunku 1b, CEM I daje krzywą z dwoma maksimumami zmiennej RWC w funkcji pola powierzchni, podczas gdy dla MGŻW, SDZ i MW wpływ drobnej frakcji na pole powierzchni jest znacznie większy niż frakcji powyżej 10 μm. Frakcje składników mineralnych MGŻW, SDZ, MW w za-

The PSD by volume of reference Portland cement CEM I and mineral additives are shown in Fig. 1a. It should be noted that the PSD curves by volume for mineral additives, such as SFZ and LP, are characterized by the presence of two fractions. The fine particle fractions are in the range up to 10 μm and their content for SFZ and LP are 38.75 and 33.69 vol.%. In the case of CEM I and GGBFS there is one maximum in the volume distribution on the PSD curves with D_{max} at 30 μm and 8 μm.

The reactivity of cement materials depends on the phase composition and surface of the cement grains, which depends more on the surface area than on the volume of PSD. In order to estimate the PSD in relation to the surface of cement materials, the coefficient of the incremental surface area [ISA] for individual fractions was calculated, following the method given in the authors work (19). This coefficient is defined as the A/V ratio for given particle size [ratio of particle surface area to volume, μm⁻¹] by the volume content of each material fraction, based on laser-determined grain size distribution data. The ISA value determines the surface activity of a given particle size in the set of cement grains. As seen in Fig. 1b, for CEM I and GGBFS there are binary variable PSD curves by surface area, whereas for SFZ and LP the impact of a fine fraction on a surface area is much higher than a fraction over 10 μm. Fractions of mineral components CEM I, GGBFS, SFZ, LP in the range up to 10 μm make a decisive contribution of 70% - 80% in the specific surface area of the cementitious system and determine its high reactivity in the early period of microstructure formation. The increased surface activity of fine fractions and the packing density of thicker grains make it possible to increase the early strength of multi-component Portland cements.



Rys. 1. Rozkłady wielkości cząstek składników CEM II/B-M w funkcji objętości [a] i powierzchni [b]

Fig. 1. The particle size distribution of main constituents of CEM II/B-M (S-P-LL) by volume [a] and surface area [b]

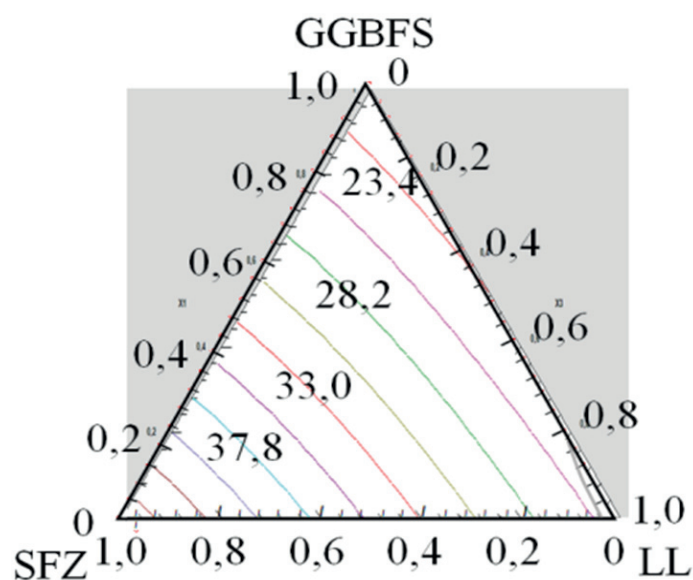
kresie do 10 µm mają decydujący udział [70%-80%] w powierzchni właściwej całego układu i decydują o jego dużej reaktywności we wczesnym okresie tworzenia mikrostruktury zaczynu. Zwiększona aktywność powierzchniowa drobnych frakcji i gęstość upakowania grubszych ziaren stwarza możliwość przyrostu wczesnej wytrzymałości cementów portlandzkich wieloskładnikowych.

Dodatki mineralne powinny mieć przede wszystkim odpowiednie uziarnienie, wskaźnik aktywności wytrzymałościowej, wodożądność, wpływ na wydzielanie mlecza. Wodożądność cementów portlandzkich zależy od uziarnienia i zawartości składników głównych. Wodożądność dla drobno zmielonego żużla wynosi 19%, a dla wapienia LL - 24%. Jednocześnie superzeolit ma dużą wodożądność - 55%. Z drugiej strony MGŻW i MW wydzielają dużo mlecza, a najmniejsze wydzielanie mlecza - $K_{ob} = 2,0... 3,3\%$, ma miejsce dla superzeolitu. Jak widać na rysunku 2, połączenie dodatków mineralnych hydraulicznych [żużel] i dodatków pucolanowych [superzeolit], a także mączki wapiennej może zapewnić zoptymalizowaną wodożądność.

Opracowanie materiałów cementowych o lepszych właściwościach wymaga również oceny aktywności pucolanowej dodatków mineralnych. Wyniki badań aktywności pucolanowej żużla i zeolitów metodą absorpcji $Ca(OH)_2$ pokazano na rysunku 3. Najwyższą aktywność po 28 dniach obserwuje się (187 mg/g) dla SDZ o wielkości ziaren do 50 µm, która znacznie przekracza wskaźnik dla drobnego zeolitu (DZ) o wielkości ziaren do 115 µm. Dla MGŻW absorpcja $Ca(OH)_2$ zmniejsza się do 63 mg/g. Po 2 dniach absorpcja $Ca(OH)_2$ dla SDZ; DZ i MGŻW wynosi 28; 16 i 8 mg/g. Dla MGŻW absorpcja $Ca(OH)_2$ na poziomie 28 mg/g występuje dopiero po 7 dniach. To pokazuje, że właśnie drobna frakcja SDZ odgrywa najważniejszą rolę w procesach wczesnego tworzenia mikrostruktury zaczynu.

Właściwości użytkowe cementów wieloskładnikowych zależą przede wszystkim od wodożądności, czasu wiązania, wytrzymałości, ciepła hydratacji. Doświadczalnie stwierdzono, że dodatek SDZ zmniejsza urabialność cementu wieloskładnikowego, a MW zapewnia wzrost urabialności oraz jej dodanie powodowało wzrost wskaźnika aktywności cementu mieszanego po 2 dniach. Jednocześnie najwyższy wskaźnik aktywności z czasem dojrzewania miały cementy mieszane z dodatkami żużla i superzeolitu. Porównanie wpływu dodatków mineralnych do cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M (S-P-LL), o maksymalnej wytrzymałości wczesnej, odpowiada następującemu składowi: około 18 % mas. MGŻW, 10 % mas. SDZ i 8 % mas. MW (18). Połączenie dodatków mineralnych żużla, zeolitu i wapienia, o różnej powierzchni właściwej, daje możliwość uzyskania niezbędnych właściwości reologicznych i mechanicznych cementów wieloskładnikowych.

Na właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych duży wpływ ma również mielność

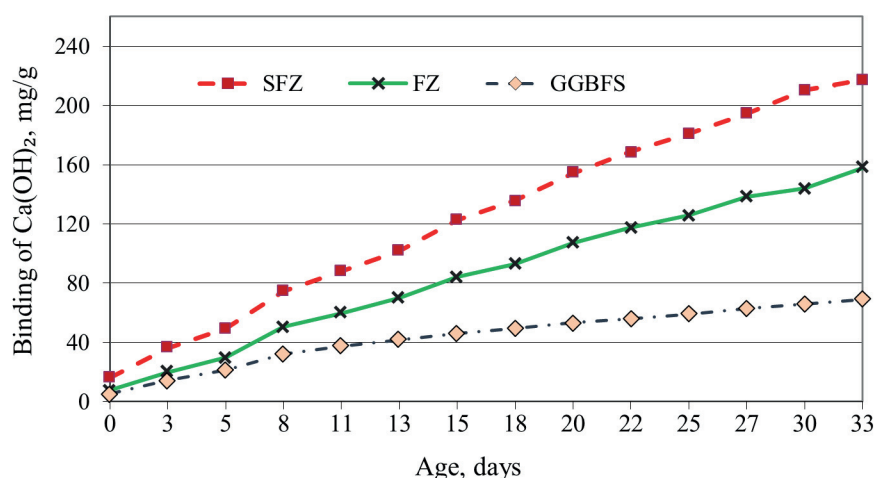


Rys. 2. Wodożądność mieszanin z dodatkami mineralnymi

Fig. 2. The water demand of mineral additives blends

Mineral additives should, first of all, have appropriate fineness, strength activity index, water demand, bleeding. The water demand for Portland cements depends on the grain size and content of the main constituents. The water demand for finely ground granulated blast furnace slag [GGBFS] is 19%, and for limestone LL [LP] - 24%. At the same time, superzeolite [SFZ] has a high water demand of 55%. On the other hand, GGBFS and LP have high bleeding, and the lowest bleeding [$K_{vol} = 2.0... 3.3\%$] is found in SFZ. As shown in Figure 2, the combination of hydraulic mineral additives – slag, and pozzolanic additive – superzeolite, as well as limestone powder can provide optimized water demand.

The development of cementitious materials with better properties also requires evaluation of the pozzolanic activity of mineral additives. The results of studies of the pozzolanic activity of slag and zeolites by the $Ca(OH)_2$ absorption method are shown in Figure 3. The highest activity after 28 days was observed [187 mg/g] for SFZ with a grain size up to 50 µm, which significantly exceeds



Rys. 3. Wiązanie $Ca(OH)_2$ przez dodatki mineralne

Fig. 3. Binding of $Ca(OH)_2$ by mineral additives

głównych składników. Ludwig (18) zaproponował współczynnik rozdrobnienia, który wyraża wzrost pola powierzchni właściwej po mieleniu. Dla żużla i klinkieru ten współczynnik wynosi odpowiednio 12 i 20 cm²/(g·s), a dla zeolitu i wapienia odpowiednio 65 i 110 cm²/(g·s). Dlatego, gdy cement jest razem mielony, składniki o większej mielności znajdują się głównie w drobnej frakcji, a przede wszystkim żużel są zagęszczane we frakcji grubszej. Różne mielności głównych składników cementów wieloskładnikowych determinują potrzebę wyboru oddzielnej technologii mielenia, która pozwala na mielenie każdego składnika do optymalnego uziarnienia, w celu uzyskania najbardziej efektywnych wskaźników normowej i wczesnej wytrzymałości cementów. Jednocześnie przy mieleniu żużla w młynie kulowym do wzrostu powierzchni z 350 do 600 m²/kg zużycie energii wzrasta z 50 do 140 kWh/t. Wtedy powierzchnia właściwa wg Blaine'a, w której składniki mają zadowalającą reaktywność i niezbyt duże koszty zużycia energii, wynosi dla klinkieru 360-380 m²/kg, MGŻW - 400-450 m²/kg, SDZ - 900-1200 m²/kg, MW - 700-900 m²/kg.

Po oddzielnym zmieleniu dodatków mineralnych i po zmieszaniu głównych składników uzyskano cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (S-P-LL) o powierzchni właściwej 440 m²/kg. Taki cement ma zwiększoną wytrzymałość wczesną R_{c2} = 23,8 MPa, zaś po 28 dniach uzyskuje R_{c28} = 44,9 MPa i odpowiada klasie wytrzymałości 42,5 R [tablica 4]. Dla cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M 42,5 R całkowita emisja [Global Warmin Potential GWP] wynosi 562 kg CO₂ na tonę cementu jest 1,54 razy mniejsza niż w przypadku CEM I 42,5 R.

Jak wynika w tablicy 5, ciepło hydratacji CEM II/B-M 42,5 R wynosi 157 J/g po 24 h, 214 J/g po 48 h i 247 J/g po 72 h. W porównaniu z CEM I ciepło hydratacji zmniejsza się odpowiednio o około 31% po 24 h, 28% po 48 h i 27% po 72 h. Okres indukcji trwa 3,3 h, a osiągnięcie maksymalnej temperatury głównego maksimum wg. Taylora przypada po 9 h. Tak więc taki cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (S-P-LL) 42,5 R ma ciepło hydratacji poniżej 270 J/g, a więc jest cementem o małym ciepłe hydratacji - LH.

W przypadku cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M średnia średnica objętościowa D[4;3] = 26,3 μm, podczas gdy średnia średnica pola powierzchni D[3;2]=4,02 μm. Maksimum procentowego udziału poszczególnych frakcji na wykresie RWC

the index for fine zeolite [FZ] with grain sizes up to 115 μm. For GGBFS the absorption of Ca(OH)₂ decreased to 63 mg/g. After 2 days, Ca(OH)₂ absorption for SFZ; FZ and GGBFS is 28; 16 and 8 mg/g. For GGBFS, Ca(OH)₂ absorption at the level of 28 mg/g occurs only after 7 days. This shows that it is the fine fraction of SFZ that plays the most important role in the early formation of the paste microstructure.

The functional properties of multi-component cements depend mainly on water demand, setting time, strength, the heat of hydration. It has been experimentally found that the addition of SFZ reduces the workability of the multi-component cement, and the LP increases the workability and its addition increased the activity index of the blended cement after 2 days. At the same time, the cements with the addition of slag and superzeolite had the highest activity index with the time of hardening. The comparison of the effect of mineral additives in the multi-component Portland cement CEM II/B-M (S-P-LL) with maximum early strength corresponds to the following composition: approx. 18 % by mass GGBFS, 10 % by mass SFZ and % by mass LP (18). The combination of mineral additives of slag, zeolite, and limestone, with a different specific surface area, makes it possible to obtain the necessary rheological and mechanical properties of multi-component cements.

Grindability of the main constituents also has a great influence on the performance of multi-component Portland cements. Ludwig (18) proposed the grindability coefficient which expresses the increase in the specific surface area after grinding. For slag and clinker this coefficient is respectively 12 and 20 cm²/(g·s), and for zeolite and limestone 65 and 110 cm²/(g·s) respectively. Therefore, when the cement is produced during intergrinding, the components of the greater grindability are mainly in the fine fraction, and above all the slag is compacted in the coarse fraction. The different grindability of the main constituents of multi-component cements determine the need to select a separate grinding technology that allows each component to be ground to the optimal grain size, in order to obtain the most effective indicators of standard and early strength of cements. At the same time, when slag is grinding in a ball mill to increase the surface area from 350 to 600 m²/kg, the energy consumption increases from 50 to 140 kWh/t. Then the specific surface area according to Blaine, in which the components have a satisfactory reactivity and not too

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I MECHANICZNE CEMENTU PORTLANDZKIEGO WIELOSKŁADNIKOWEGO CEM II/B-M 42,5 R
PHISICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULTI-COMPONENT PORTLAND CEMENT CEM II/B-M 42.5 R

Properties	Wymagania wg. EN 197-1 Requirements according to EN 197-1	Wynik badania Test results
Powierzchnia właściwa / Specific surface area, m ² /kg	–	430
Wodożądność / Water demand, %	–	29.5
Początek czasu wiązania / Initial setting time, min	≥60	160
Wytrzymałość na ściskanie po dniach Compressive strength, MPa, days, after	2	≥ 20.0
	28	≥ 42.5 ≤ 62.5
	90	–
	360	–

Tablica 5 / Table 5

WARTOŚCI CHARAKTERYSTYCZNE UWALNIANIA CIEPŁA TWARDNIENIA DLA CEM I 42,5 R ORAZ CEM II/B-M 42,5 R

CHARACTERISTIC VALUES OF HYDRATION HEAT EVOLUTION FOR CEM I 42.5 R AND CEM II/B-M 42.5 R

Cement	Intensywność pierwszego efektu The first peak value, mW/g	Długość okresu indukcji Length of the induction period, h	Główny efekt termiczny The main peak		Ciepło hydratacji po Total hydration heat value after, J/g		
			Czas osiągnięcia maksimum Maximum of peak vs. time, h	Maksymalna intensywność Value, mW/g	24 h	48 h	72 h
CEM I	11.6	3.4	9.2	4.8	229	294	340
CEM II/B-M	12.1	3.3	9.0	2.7	157	212	247

według objętości dla CEM II/B-M wynosi 35,3 μm [rysunek 4a]. Geometryczna powierzchnia właściwa, zmierzona za pomocą granulometrii laserowej, wynosi dla CEM II/B-M, 497,1 m^2/kg . Jak widać na rysunku 4b, dla CEM II/B-M maksymalne WPP wynosi 5,94 $\mu\text{m}^{-1} \cdot \% \text{obj.}$ i uzyskano dla frakcji 0,24 μm ; dla frakcji 1,0 μm współczynnik ten wynosi 4,54 $\mu\text{m}^{-1} \cdot \% \text{ob.}$, a dla frakcji 10 μm zmniejszył się 3,5-krotnie, a przy dalszym wzroście wielkości cząstek był znacznie mniejszy. RWC według powierzchni wykazuje, że drobne frakcje dodatków mineralnych zwiększają głównie "nadmiar energii powierzchniowej" i zapewniają dużą reaktywność cementu wieloskładnikowego.

Na rentgenogramach zaczynu cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/B-M po hydratacji występują refleksy kalcytu i uwodnionych faz: portlandytu, ettringitu, węglanoglinianu. Obliczona zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na podstawie krzywej termogravimetrycznej w zaczynie z cementu CEM II/B-M wynosi 8,2 % mas czyli 2 razy mniej niż w zaczynie z CEM I. We wczesnym okresie powstawania mikrostruktury zaczynu w przypadku cementu portlandzkiego wieloskładnikowego powstawanie igiełkowych kryształów ettringitu sprzyja łączeniu ziaren w zaczynie, a drobna frakcja superzeolitu przyczynia się do szybkiego wiązania wodorotlenku wapnia z tworzeniem żelu C-S-H (rysunek 5).

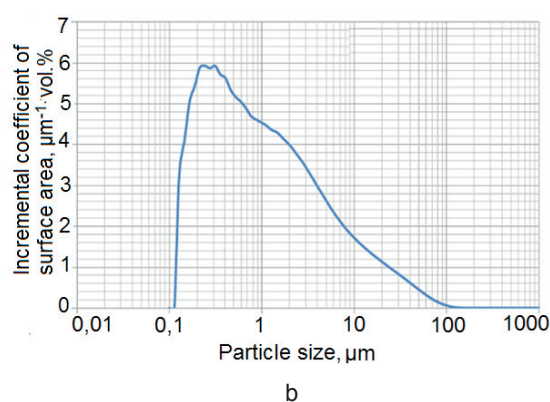
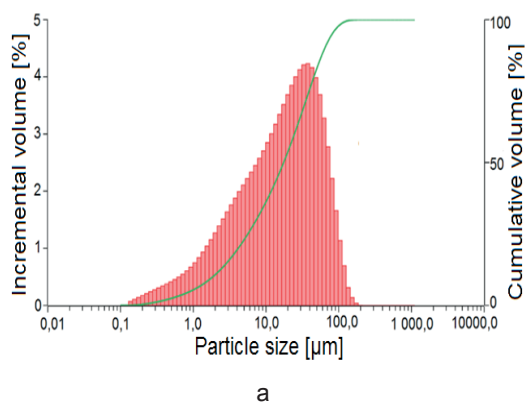
Dodatek mączki wapiennej do układu cementowego wraz z żużliem i zeolitem aktywuje proces hydrolizy i hydratacji alitu. Drobna frakcja wapienia stabilizuje produkty hydratacji glinianu trójwapiennego, tworząc heksagonalny węglanoglinian wapnia C_3A .

high energy costs, for clinker is 360-380 m^2/kg and for mineral additives: GGBFS - 400-450 m^2/kg , SFZ - 900-1200 m^2/kg , LP - 700-900 m^2/kg .

After separate grinding of the mineral additives and mixing the main constituents, the multi-component Portland cement CEM II B-M (S-P-LL) with a specific surface area of 440 m^2/kg was obtained. This cement has an increased early strength [$R_{c2} = 23.8 \text{ MPa}$] and after 28 days [$R_{c28} = 44.9 \text{ MPa}$] and corresponds to the strength class 42.5 R [Table 4]. For the multi-component Portland cement CEM II / B-M 42.5 R, the global warming potential [GWP = 562 kg CO_2 per ton of cement] is 1.54 times lower than for CEM I 42.5 R.

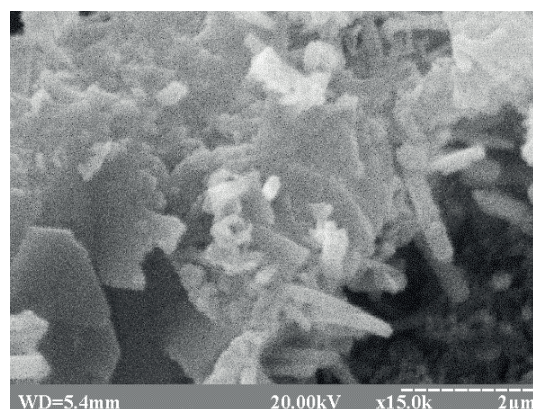
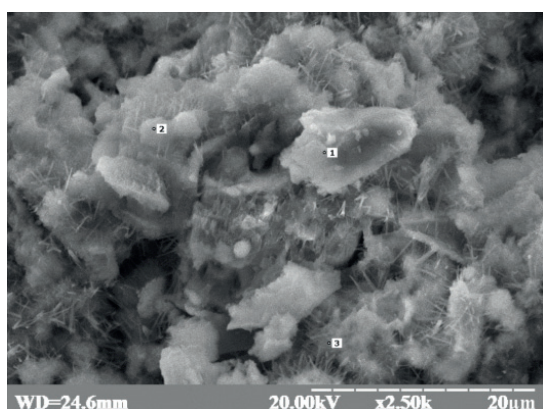
As shown in Table 5, the heat of hydration of CEM II/B-M 42.5 R is 157 J/g after 24 h, 214 J/g after 48 h and 247 J/g after 72 h, about 31% after 24 h, 28% after 48 h and 27% after 72 h. The induction period lasts 3.3 h and reaching the maximum temperature of the main maximum according to Taylor is after 9 h. Thus, such multi-component Portland cement CEM II/B-M (S-P-LL) 42.5 R has the heat of hydration below 270 J/g, so it is cement with a low heat of hydration - LH.

In the case of multi-component Portland cement CEM II/B-M, the volume mean diameter $D[4;3] = 26.3 \mu\text{m}$, while the mean surface area diameter $D[3;2] = 4.02 \mu\text{m}$. The maximum percentage share of individual fractions in the PSD diagram by volume for CEM II / B-M is 35.3 μm [Fig. 4a]. The geometric specific surface area, measured by laser granulometry, for CEM II/B-M is 497.1 m^2/kg . As shown in Figure 4b, for CEM II / B-M the maximum ISA is



Rys. 4. RWC w funkcji objętości [a] i powierzchni [b] cementu CEM II/B-M 42,5R

Fig. 6. PSD by volume [a] and surface area [b] of CEM II/B-M 42.5 R



Rys. 5. Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego pokazujące mikrostrukturę zaczynu z cementu CEM II/B-M 42,5 R po 28 dniach, przy różnym powiększeniu

Fig. 7. SEM of CEM II/B-M 42.5 R paste after 28 days, with various magnification

$\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Z drugiej strony, duża część cząstek CaCO_3 działa jak mikrowypełniacz cementu portlandzkiego wieloskładnikowego. Powierzchnia mączki wapiennej zapewnia doskonale warunki do zarodkowania i wzrostu fazy C-S-H (19), dzięki czemu CaCO_3 sprzyja powstawaniu zarodków C-S-H w porównaniu z innymi dodatkami mineralnymi. W tym przypadku zwiększenie całkowitej objętości hydratów prowadzi do zmniejszenia porowatości zaczynu cementowego, a zatem osiąga się wyższą wytrzymałość na ściskanie.

W ramach czteroskładnikowych mieszanek cementowych dodatki hydrauliczne i pucolanowe oraz mikropelniacz mają wpływ na procesy hydratacji faz klinkierowych w zaczynie cementowym. We wczesnym okresie szybkość hydratacji faz klinkierowych w CEM II/B-M jest wyższa niż w zaczynie CEM I, ponieważ dodatki mineralne wiążą wodorotlenek wapnia i przyspieszają hydrolizę alitu. Ponadto dla zaczynu CEM II/B-M stosunek woda/spoiwo $W/S = 0,29$, ale stosunek woda/klinkier wynosi $0,45$. W tym przypadku zawartość wody na jednostkę masy klinkieru jest $1,55$ razy większa niż w zaczynie CEM I, sprzyja to przyspieszonej hydratacji faz klinkierowych w zaczynie CEM II/B-M. Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M 42,5 R ma dużą retencją wody [98,9%], jednorodność i stabilność mieszanki cementowej. Takie składniki jak żużel i zeolit zapewniają lepszą odporność na działanie czynników korozyjnych, a wapień dodaje jeszcze jasnej barwy.

Jednak pomimo korzyści środowiskowych i ekonomicznych, wynikających z produkcji cementów wieloskładnikowych rodzaju CEM II/B-M, jego wczesna wytrzymałość jest mniejsza niż cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R. Zwiększenie wytrzymałości cementów z dodatkami mineralnymi osiąga się zarówno poprzez podejście chemiczne, jak i fizyczne. Podejście chemiczne polega na zwiększeniu zawartości fazy alitowej i stopnia rozdrobnienia, ale już się wyczerpało. Dlatego według Aitcina i Wilsona (20) bardziej efektywne jest podejście fizyczne polegające na optymalizacji gęstości upakowania cząstek spoiwa dzięki zastosowaniu drobnych dodatków mineralnych i wypełniaczy o różnym uziarnieniu, a także efektywnym superplastyfikatorom nowej generacji. Kompleksowe wdrożenie efektów optymalizacji chemicznej i fizycznej cementów

$5,94 \mu\text{m}^{-1} \cdot \% \text{ vol.}$ and was obtained for the $0,24 \mu\text{m}$ fraction. For the $1,0 \mu\text{m}$ fraction, this coefficient is $4,54 \mu\text{m}^{-1} \cdot \% \text{ vol.}$ and for the $10 \mu\text{m}$ fraction it decreased 3.5 times and with a further increase in particle size, it was much lower. The PSD by surface shows that the fine fractions of mineral additives mainly increase the “excess surface energy” and ensure the high reactivity of the multi-component cement.

The X-ray patterns of the multi-component Portland cement CEM II/B-M paste show peaks originating from calcite and hydrated phases: portlandite, ettringite, monocarbonate. The calculated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content on the basis of the thermogravimetric curve in the CEM II / B-M cement paste is 8.2%, i.e. 2 times less than in the CEM I paste. Needle-shaped ettringite crystals foster the aggregation of the grains into the paste, and the fine fraction of the superzeolite contributes to the fast binding of calcium hydroxide with the formation of C-S-H gel [Fig. 5].

The process of hydrolysis of the alite phase is activated, when adding limestone powder to the cement system together with GGBFS and SFZ. The fine limestone fraction stabilizes the products of hydration of tricalcium aluminate by the formation of hexagonal calcium monocarboaluminate $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. On the other hand, a large fraction of CaCO_3 particles act as a micro-filler of Portland composite cement. The surface of the limestone powder provides excellent conditions for the nucleation and growth of the C-S-H phase so that significantly more C-S-H nuclei are formed in the presence of CaCO_3 compared to other SCMs (19). In this case, the increasing of the total volume of hydrates leads to a decrease in porosity of cement paste, thus higher compressive strength is reached.

Within the framework of quaternary cement composites, hydraulic and pozzolanic additives as well as micro-filler influence the hydration processes of clinker phases in the cement paste. In the early period, the hydration rate of the clinker phases in CEM II/B-M is higher than in the CEM I paste, because mineral additives bind calcium hydroxide and accelerate the hydrolysis of alite. Moreover, for the CEM II/B-M paste the water/binder ratio $W/B = 0,29$, but the water/clinker ratio is $0,45$. In this case, the water content per unit

wieloskładnikowych z zastosowaniem aktywatora alkalicznego, superplastyfikatora polikarboksyłanowego i nanokrzemionki pozwala na uzyskanie wysokowartościowych kompozytów, o dużej wytrzymałości wczesnej: $R_{c2} = 37,2$ MPa; $R_{c28} = 68,7$ MPa (21). Zastosowanie modyfikowanych kompozytów cementowych pozwala na uzyskanie betonów szybkotwardniejących (22), co zwiększa tempo budowy i rozwiązuje problemy związane z koniecznością zapewnienia małej emisji CO_2 , czego wymaga Unia Europejska.

4. Wnioski

Poprawę właściwości użytkowych, w tym większą wytrzymałość wczesną cementów wieloskładnikowych, osiąga się dzięki synergicznemu połączeniu dodatków mineralnych o właściwościach hydraulicznych i pucolanowych oraz mikrowypełniacza węglanowego. Należą do tej grupy granulowany żużel wielkopiecowy, superzeolit i mączka wapienna o optymalnym rozkładzie wielkości cząstek.

Zasady wytwarzania optymalnych technologicznie cementów portlandzkich wieloskładnikowych o dużej wytrzymałości wczesnej rodzaju CEM II/B-M implikują analizę reaktywności głównych składników o różnej genezie, z uwzględnieniem wpływu RWC według objętości i powierzchni. Także ustalenie wskaźników wpływu czynników fizycznych: wodozadržności, aktywności pucolanowej, ciepła hydratacji na właściwości użytkowych, do których przede wszystkim trzeba zaliczyć urabialność, wytrzymałość normową i wczesną, koszty, a ponadto wpływ na środowisko.

Produkcja cementu portlandzkiego czteroskładnikowego o dużej wytrzymałości wczesnej CEM II/B-M (S-P-LL) 42,5 R-LH odbywa się poprzez oddzielne rozdrobnienie głównych składników o różnej mielności, optymalizację składu ziarnowego żużla, superzeolitu i mączki wapiennej, z uwzględnieniem wielkości cząstek według powierzchni, a następnie mieszanie składników w celu uzyskania produktu końcowego o jednolitym rozkładzie ziaren klinkieru i dodatków mineralnych, co określa jego zalety techniczne, ekologiczne i ekonomiczne.

Literatura / References

1. M. Schneider, The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cem. Concr. Res.* **124**, 105792 (2019).
2. S. Chładzyski, A. Garbacik, *Cementy wieloskładnikowe w budownictwie*, SPC, Kraków, **125** (2008).
3. H. Pollmann, S. Stober, E. Stern, Synthesis, characterization and reaction behaviour of lamellar AFm phases with aliphatic sulfonate-anions. *Cem. Concr. Res.* **36**, 2039-2048 (2006).
4. Z. Giergiczny, Fly ash and slag. *Cem. Concr. Res.* **124**, 105826 (2019).
5. W. Pacierpnik, W. Nocuń-Wczelicki, Properties of cements with blast furnace slag of different origin. *Monografie technologii betonu. X Konferencja Dni betonu*. **1**, 665-678 (2018) (in Polish).
6. M. Oleśków, R. Bujak, Postęp techniki w technologii przemiatu cementu na przykładzie Cementowni ODRA. *Materiały Ceramiczne* **68**, **2**, 125-133 (2016).

mass of the clinker is 1.55 times higher than in the CEM I paste, which promotes accelerated hydration of the clinker phases in the CEM II/B-M paste. Multi-component Portland cement CEM II/B-M 42.5 R has high water retention [98.9%], homogeneity, and stability of the cement mixture. Constituents such as slag and zeolite provide higher resistance to a corrosive environment, and the limestone adds a bright color.

However, despite the environmental and economic benefits of producing multi-component cements type CEM II/B-M, its early strength is lower than that of ordinary Portland cement CEM I 42.5 R. The strength enhancement of mineral cements is achieved by both chemical and physical approaches. The chemical approach is to increase the alite content and the degree of grinding, but it's already exhausted. Therefore, according to Aitcin and Wilson (20), a more effective is a physical approach based on optimizing the packing density of the binder particles through the use of fine mineral additives and fillers with different grain sizes, as well as highly reducing water new generation superplasticizers. Comprehensive implementation of the effects of chemical and physical optimization of multi-component cements with the use of an alkaline activator, polycarboxylate superplasticizer, and nanosilica allows to obtain high-strength cement composites with high early strength: $R_{c2} = 37.2$ MPa; $R_{c28} = 68.7$ MPa (21). The use of modified cement composites allows to obtain rapid hardening concretes (22), which increases the pace of construction and solves problems related to the need for the development of low CO_2 emission, which is required by the European Union.

4. Conclusions

Improving the performance properties such as high early strength of multi-component cements is achieved by a synergistic combination of mineral additives of hydraulic and pozzolanic action and carbonate micro-filler. These include granulated blast furnace slag, superzeolite, and limestone powder with optimized particle size distributions.

The principles of construction of technologically optimized multi-component Portland cements with high early strength type CEM II/B-M imply an analysis of the reactivity of the main constituents of different genesis, taking into account the effects of particle size distribution by volume and surface area, as well as establishing indicators of the impact of physical factors: water demand, pozzolanicity, heat of hydration - on the complex of functional properties, which primarily include workability, standard and early strength, costs, and also the impact on the environment.

Production of quaternary Portland composite cement with a high early strength CEM II/B-M (S-P-LL) 42.5 R-LH is provided by separate grinding of the main constituents of different grindability, optimization of the grain composition of slag, superzeolite and limestone powder, taking into account the particle size distribution by surface area and followed mixing of components for obtaining of the final product with a uniform distribution of clinker grains and

7. E. Tkaczewska, J. Malolepszy, Effect of the fly ash fineness on the sulphate resistance of fly ash cemen. *Cement Wapno Beton* **14**(1), 26-33 (2009).
8. P. Sikora, D. Lootens, M. Liard, D. Stephan, The effects of seawater and nanosilica on the performance of blended cements and composites. *Appl. Nanoscience* **10**, 5009–5026 (2020).
9. I. Janotka, L. Krajci, M. Dzivak, Properties and Utilization of Zeolite-Blended Portland Cements. *Clay Clay Miner.* **51**, 616-624 (2003).
10. J. J. Chen, L. G. Li, P. L. Ng, A. K. H. Kwan, Effects of superfine zeolite on strength, flowability and cohesiveness of cementitious paste. *Cem. Concr. Comp.* **83**, 101-110 (2017).
11. G. Bolte, M. Zajac, J. Skocek, M. Ben Haha, Development of composite cements characterized by low environmental footprint. *J. Clean. Prod.* **226**, 503-514 (2019).
12. S. Palm, A. Wolter, *Cem. Intern.* **1**, 63–67 (2012).
13. T. Proske, S. Hainer, M. Rezvani, C.-A. Graubner, Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests. *Cem. Concr. Res.*, **51**, 38-46 (2013).
14. M. Muller, H-M. Ludwig, M. Ben Haha, M. Zajac, *19 Ibausil, Weimar*, **1**, 449-456, (2015).
15. I. Mehdipour, K. H. Khayat, Effect of particle-size distribution and specific surface area of different binder systems on packing density and flow characteristics of cement paste. *Cem. Concr. Comp.*, **78**, 120-131 (2017).
16. A. Usherov-Marshak, A. Kabus, Functional kinetic analysis of the effect of admixtures on cement hardening. *Inorganic Materials*, **52**, 479-484 (2016).
17. M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, O. Gorpynko, I. Geviuk, *Book of abstracts 15th ICCC, Prague*, 188 (2019).
18. H.-M. Ludwig. *VDZ Congres 2002. Dusseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH.*, 2-24 (2003).
19. V. S. Ramachandran H. E. Ashton. *Trends in building materials research. Mater. Struct.* **19**, 337–342 (1986).
20. P.-C. Aitcin, W. Wilson, *Cement-Wapno-Beton, Cements of today, concretes of tomorrow.* **19**, 349-358 (2014).
21. P. Krivenko, M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, *The Effect of Nanosilica on the Early Strength of Alkali-Activated Portland Composite Cements. Solid State Phenom.* **296**, 21-26 (2019).
22. T. Kropyvnytska, M. Sanytsky, T. Rucinska, O. Rykhlitska, *Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements. East. Europ. J. Enterp. Techn.* **6/6**(102), 38–48 (2019).

mineral additives over the entire particle size, which determines its technical, ecological and economic benefits.