

Właściwości cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/A,B-M zawierającego wapien (L, LL)

1. Wprowadzenie

Dodatki mineralne to pełnowartościowe składniki cementów powszechnego użytku spełniających wymagania normy PN-EN197-1 [1]. Są one głównymi składnikami cementów CEM II ÷ CEM V. W ostatnim okresie obserwuje się trudności w pozyskaniu najczęściej stosowanych dodatków, jakimi są popioły lotne krzemionkowe (V) i granulowany żużel wielkopiecowy (S). Stąd też coraz częściej producenci cementu zaczynają stosować w charakterze składnika głównego wapien (L, LL). Jest to niedoceniony składnik cementu, dostępny praktycznie u każdego producenta cementu. Wapien może być składnikiem głównym cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL(L) i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B-M oraz stanowić dodatek drugorzędny w składzie praktycznie wszystkich rodzajów cementów powszechnego użytku (CEM I ÷ CEM V). W niniejszej pracy autorzy skupili uwagę na przeanalizowaniu właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II A,B-M zawierających, obok wapienia, dodatek popiołu lotnego (CEM II/A,B-M(LL-V) lub granulowanego żużla wielkopiecowego CEM II/A,B –M(LL-S).

Rys. 1. Zawartość klinkieru i wapienia w poszczególnych frakcjach cementu po wspólnym zmieleniu składników (3890 cm²/g, 20% LL) [5]

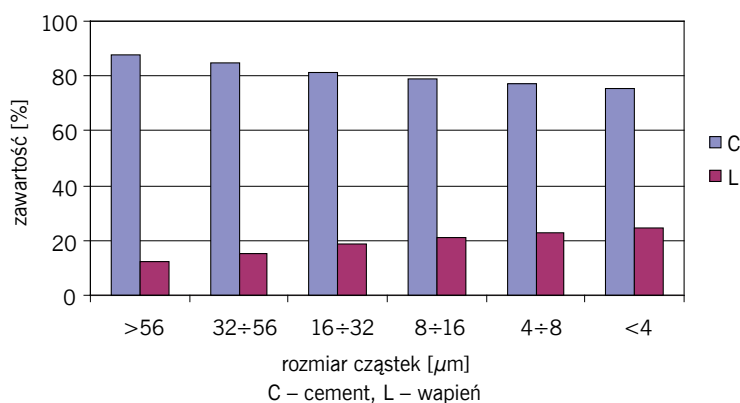


Tabela 1. Zawartość dodatków w cementach portlandzkich wieloskładnikowych

Rodzaj cementu	Zawartość składników, %		
	Kamień wapienny (LL)	Popiół lotny krzemionkowy (V)	Żużel wielkopiecowy (S)
CEM II/A-M(V-LL)	10	10	-
	5	15	-
	15	5	-
CEM II/B-M(V-LL)	17,5	17,5	-
	10	25	-
	25	10	-
CEM II/A-M(S-LL)	10	-	10
	5	-	15
	15	-	5
CEM II/B-M(S-LL)	17,5	-	17,5
	10	-	25
	25	-	10

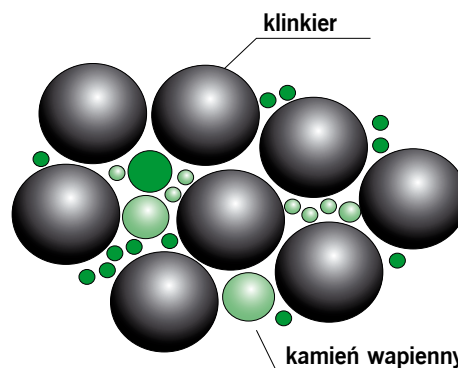
do cementu jest oznaczany symbolem L lub LL i powinien spełniać wymagania zawarte w normie [1]:

- zawartość węgla wapnia $\text{CaCO}_3 \geq 75,0\%$
- zawartość gliny (itów) $\leq 1,2 \text{ g}/100 \text{ g}$ kamienia wapiennego
- zawartość ogólna węgla organicznego (TOC):
 - kamień wapienny LL $\leq 0,20 \%$ masy kamienia
 - kamień wapienny L $\leq 0,50 \%$ masy kamienia.

Stosowanie kamienia wapiennego w miejsce klinkieru portlandzkiego oprócz efektów ekologicznych, np. redukcja emisji CO_2 , i ekonomicznych, pozwala uzyskać cementy o korzystnych właściwościach użytkowych. Cementy portlandzkie wapienne CEM II/A,B-LL (L) są przedmiotem prac badawczych prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych, a uzyskane wyniki badań są z powodzeniem wykorzystywane w praktyce budowlanej wielu krajów. Autorzy publikacji naukowych podkreślają, że właściwości cementów portlandzkich wapiennych zależą przede wszystkim od ilości kamienia wapiennego w składzie cementu, składu chemicznego i mineralnego klinkieru portlandzkiego oraz powierzchni właściwej uzyskanego cementu (stopnia rozmielenia) [2-4].

Wapien, w porównaniu z klinkierem lub granulowanym żużlem wielkopiecowym, jest materiałem miękkim o bardzo dobrej mielności, co powoduje, że po wspólnym przemiale z klinkierem portlandzkim stanowi najdrobniejsze frakcje cementu, poniżej $10 \mu\text{m}$ (rys.1) [5]. Te najdrobniejsze frakcje cementu spełniają rolę mikrowypełniacza, zwiększając szczelność matrycy cementowej w stwardniałym zaczynie, a zatem wpływając korzystnie na trwałość betonu (rys. 2) [6-8]. Zwiększenie szczelności betonu z cementu portlandzkiego wapiennego wiąże się również z oddziaływaniem chemicznym wapienia w matrycy cementowej. Przy dużej dyspersji wapienia stwierdza się reaktywność wapienia (CaCO_3) w stosunku do faz gliniankowych klinkieru portlandzkiego. Produktem reakcji jest uwodniony węglanoglinian wapniowy $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Związek ten uszczelnia strukturę zaczynu, co ogranicza porowatość kapilarną i korzystnie wpływa na strukturę strefy kontaktowej kruszywo-zaczyn. [9]. Cząstki drobno

Rys. 2. Wapien jako mikrowypełniacz matrycy cementowej [8]



zmielonego wapienia mogą stanowić zarodki krystalizacji wodorotlenku wapieniowego (efekt nukleacyjny), co sprawia, że hydratacja faz cementowych (głównie alitu) w obecności wapienia ulega przyspieszeniu [10].

2. Właściwości cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B-M(V-LL) i CEM II/A,B-M (S-LL)

Badaniom poddano cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/A,B-M o zmiennej zawartości dodatków (tabela 1). Uzupełnienie składu badanych cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II do 100% stanowił cement portlandzki CEM I 52,5R. Cementy uzyskiwano poprzez dokładną homogenizację składników w mikserze laboratoryjnym. W tabeli 2 przedstawiono właściwości fizyczne badanych cementów, natomiast w tabeli 3 wytrzymałość na ściskanie zapraw normowych.

Wodozgodność cementów

Wodozgodność cementów z dodatkiem kamienia jest niższa niż cementu CEM I i ma tendencję do obniżania się wraz ze wzrostem ilości dodawanego wapienia (rys. 3). W przypadku wspólnego przemiału wodozgodność cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/A,B-M może wzrastać wraz ze wzrostem jego powierzchni właściwej, zwłaszcza jeśli cement ten będzie produkowany jako cement o wysokiej wytrzymałości wczesnej (klinkier bardziej rozmielony).

Czas wiązania

Wprowadzenie do składu cementu portlandzkiego wieloskładnikowego popiołu lotnego powoduje wydłużenie czasu wiązania. Im wyższa zawartość popiołu lotnego w składzie cementu, tym dłuższy czas wiązania (tabela 2). Dodatek granulowanego żużla wielkopiecowego także wydłuża czas wiązania, jednakże wydłużenie jest znacznie mniejsze niż w przypadku popiołu lotnego (tabela 2).

Wytrzymałość na ściskanie

Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/A,B-M(V-LL)

Rysunek 4 przedstawia przyrost wytrzymałości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B-M(V-LL). Można zaobserwować, że zwiększenie ilości dodatków powyżej 20% skutkuje znacznym spadkiem wytrzymałości we wszystkich badanych terminach. Wprowadzając większą ilość popiołu lotnego zaobserwowano wolniejszy przyrost wytrzymałości wczesnej i stosunkowo wysoką jej wartość po upływie 90 dni twardnienia. Jest to tendencja charakterystyczna dla przyrostu wytrzymałości zapraw i betonów zawierających w swoim składzie dodatek pucolanowy, jakim są krzemionkowe popioły lotne [11-13]. W dłuższym okresie uwidacznia się wpływ produktów reakcji pucolanowej na kształtowanie się właściwości mechanicznych (trwałościowych) kompozytów cementowo-popiołowych.

Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/A,B-M(S-LL)

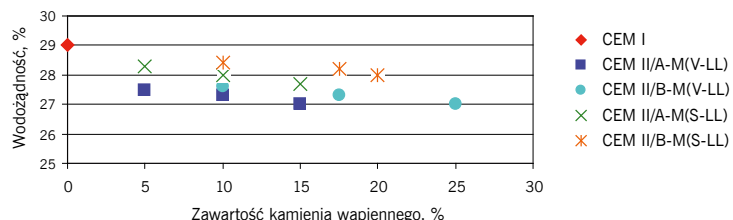
Przyrost wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z użyciem cementów CEM II/A,B-M z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego i kamienia wapiennego przedstawia rys. 5. Największą wytrzymałość po 2 i 28 dniach twardnienia zanotowano dla cementów zawierających takie same ilości kamienia wapiennego i żużla [rys. 5;

Tabela 2. Właściwości fizyczne cementów

Rodzaj cementu	Powierzchnia właściwa, cm ² /g	Wodozgodność, %	Czas wiązania	
			Początek, minuty	Koniec, minuty
CEM I	4490	29,0	145	195
CEM II/A-M (V-LL)	3780	27,3	230	305
	3870	27,5	245	315
	3640	27,0	235	310
CEM II/B-M (V-LL)	3670	27,3	250	320
	3830	27,6	270	355
	3690	27,0	240	320
CEM II/A-M (S-LL)	4000	28,0	185	250
	4010	28,3	190	255
	4000	27,7	190	250
CEM II/B-M (S-LL)	4100	28,2	210	275
	4140	28,4	215	290
	4240	28,0	215	285

Tabela 3. Wytrzymałość na ściskanie cementów

Rodzaj cementu	Wytrzymałość na ściskanie po upływie, MPa			
	2 dni	7 dni	28 dni	90 dni
CEM I	37,4	54,3	62,7	68,2
CEM II/A-M (V-LL)	20,2	35,6	44,3	53,3
	18,4	35,5	44,2	53,7
	20,8	35,9	46,8	49,2
CEM II/B-M (V-LL)	14,0	26,4	33,7	43,1
	12,9	24,0	33,4	43,6
	14,2	25,1	35,9	42,6
CEM II/A-M (S-LL)	29,5	43,9	52,9	60,7
	27,8	40,5	51,9	62,4
	27,1	39,4	49,5	57,5
CEM II/B-M (S-LL)	20,3	34,4	46,6	51,2
	19,5	33,9	46,1	53,8
	19,0	33,1	44,1	50,3



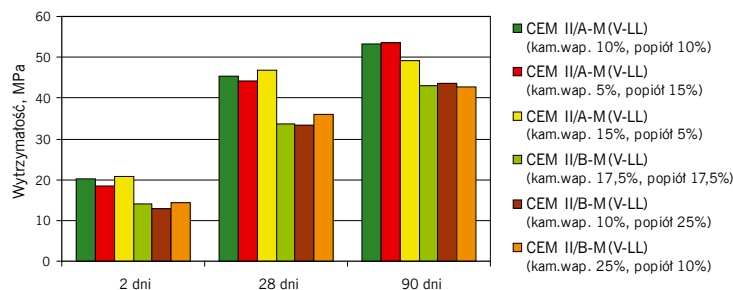
Rys. 3. Wpływ zawartości kamienia wapiennego na wodozgodność cementu

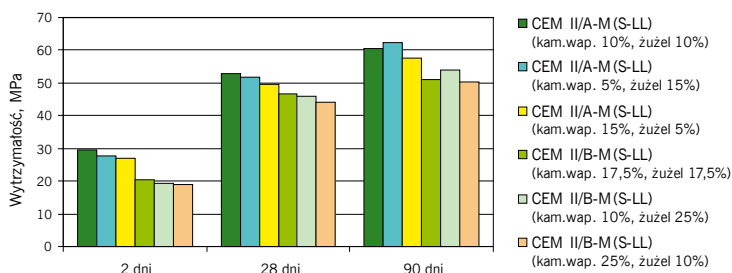
CEM II/A-M (S-LL) i CEM II/B-M(S-LL)]. Natomiast po 90 dniach twardnienia największą wytrzymałość uzyskały cementy z największym dodatkiem żużla, tj. 15% (CEM II/A-M) i 25% (CEM II/B-M).

3. Stosowanie cementów wieloskładnikowych a trwałość betonu

Korzystny wpływ cementów z dodatkami wapiennymi na właściwości betonów został potwierdzony w wielu publikacjach [5,9,14-16]. Stwierdzono, że ze względu na znacznie lepszą mielność wapienia od klinkieru lokuje się on w drobnych frakcjach cementu i spełnia rolę mikrowypełniacza doszczelniającego strukturę (mikro-

Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych wykonanych z użyciem cementu CEM I i cementów CEM II/A,B-M(V-LL)





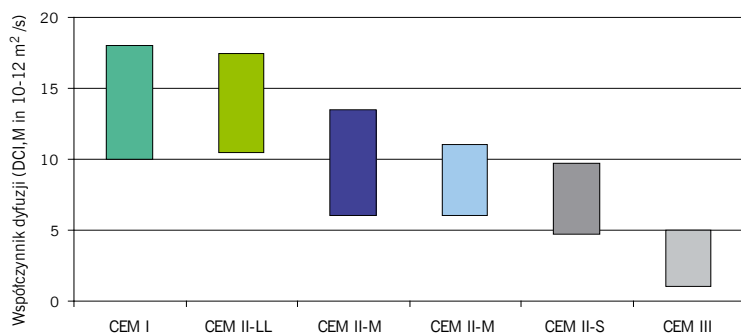
Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych wykonanych z użyciem cementu CEM I i cementów CEM II/A, B-M(S-LL)

strukturę) stwardniałego zaczynu cementowego. Ogólnie znanym faktem jest, że podstawowe znaczenie w przebiegu procesów korozyjnych ma przepuszczalność zaczynu i zdolność do zapewnienia powstałych mikrospęknięć produktami hydratacji (potencjał hydratacyjny zaczynu poddanego procesom korozyjnym). Przepuszczalność stwardniałego zaczynu (betonu) zwiększa się ze wzrostem porowatości, a głównie objętości porów kapilarnych. Beton (cement) z dodatkiem wapienia, popiołu lotnego i/lub granulowanego żużla wielkopiecowego posiada zmniejszoną przepuszczalność wynikającą z modyfikacji rozkładu wielkości porów. Pory zostają wypełnione produktami reakcji pozołanowej, w wyniku czego mikrostruktura stwardniałego zaczynu jest bardziej zwarta, co znacznie utrudnia proces dyfuzji jonów chlorkowych (rys.6) [17]. Obecność pyłów wapiennych w składzie betonu poprawia urabialność mieszanki betonowej, co również przyczynia się do zwiększonej szczelności betonu. Uważa się, że z cementów z dodatkami mineralnymi trudniej jest wykonać beton odporny na działanie mrozu i środków odładzających. Jednakże, jak wykazują prace badawcze i praktyka przemysłowa, przy prawidłowym zaprojektowaniu betonu (niskim w/c), odpowiednim napowietrzeniu i pielęgnacji uzyskuje się beton o dużej trwałości w warunkach zmiennych temperatur i stosowania środków odładzających [5,9, 17-18]. Zalecane klasy ekspozycji, w których można stosować cementy portlandzkie wieloskładnikowe, zostały podane w normie PN-B-6265[19] stanowiącej krajowe uzupełnienie do normy PN-EN 206-1[20].

4. Podsumowanie

Właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M zawierających wapień, popiół lotny i/lub mielony granulowany żużel wielkopiecowy zależą głównie od ich ilości w składzie cementu i wzajemnych proporcji. Ten rodzaj cementu może być produkowany we wszystkich klasach wytrzymałościowych. Stosowanie wapienia jako składnika głównego cementu pozwala na racjonalizację wykorzystania w składzie cementu popiołu lotnego i granulowanego żużla wielkopiecowego. Określone właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M,

Rys. 6. Współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych w betonach na cementach wieloskładnikowych po 28 dniach twardnienia (w/c=0,5; zawartość cementu – 320kg/m³; dojrzewanie w wodzie)



jak i studia literatury, pozwalają na postawienie wniosku, że są to pełnowartościowe spoiwa o szerokich możliwościach stosowania w budownictwie.

dr hab. inż. Zbigniew Giergiczyński
prof. ndzw. Pol. Śl.; Górażdże Cement SA
mgr inż. Magdalena Piechówka
Politechnika Wrocławska
mgr inż. Marcin Sokółowski
Górażdże Cement SA

Literatura

- 1 PN-EN 197-1:2002 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementu powszechnego użytku
- 2 T. Vuk, V. Tinta, R. Gabrovsek, V. Kaucic, The effects of limestone addition, clinker type and fineness on portland cement, CCR, V. 31, 2001, pp. 135-139
- 3 I. Soroka, N. Stern, The effects of fillers on strength of cement mortars, CCR, V. 7, 1977, pp. 449-456
- 4 S. Tsvivilis, E. Chataniotakis, E. Badogiannis, G. Pahoulas, A. Ilias, A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, CCR, V.21, 1999, pp. 107-116
- 5 S. Tsvivilis, E. Chaniotakis, G. Kakali, G. Batik, An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete, CCC, V. 24, 2002, pp. 371-378
- 6 W. Kurdowski, Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991
- 7 J. Szczerba, A. Garbacik, Właściwości betonów z nowych rodzajów cementów portlandzkich z dodatkami według PN-B-19701. CWB, nr 4, 2000, s. 149-153
- 8 P. Boos, R. Härdtl, Experience report Portland limestone cement. Report HeidelbergCement Technology Center, 2004, 34p
- 9 S. Chądzyński, A. Garbacik, Cementy wieloskładnikowe w budownictwie, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008
- 10 P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration, CCR, V.33, 2003, pp. 1939-1947
- 11 Z. Giergiczyński, Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Monografia nr 325, Politechnika Krakowska, 2006
- 12 R. Härdtl, The Pozzolanic Reaction of Fly Ash in Connection with different Types of Cement, [in:] Proc.10th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Vol. 3 (1997)
- 13 R. J. Detwiler, Properties of Concretes made with Fly Ash and Cements Containing Limestone, PCA R&D Serial No. 2082, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (1996)
- 14 J. Zelić, R. Krstulović, E. Tkalcic, P. Krolo, The properties of Portland cement-limestone-silica fume mortars; Cement and Concrete Research 30 (2000) pp. 145-152
- 15 Z. Giergiczyński, M. Sokółowski, Limestone as a component of composite cement, 3rd International Symposium Non-traditional cement and concrete, Brno 2008, pp. 272-281
- 16 V. Bonavetti, H. Donza, V. Rahlha, E. Irassar, Influence of inirial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement; Cement and Concrete Research 30 (2000), pp.703-708
- 17 Ch. Müller, Performance of Portland-composite cements. International Cement, No 2, 2004, pp. 112-117
- 18 Z. Giergiczyński, M. A.Glinicki, M. Sokółowski, M. Zieliński, Air void system and Frost-salt scaling of concrete containing slag-blended cement, Construction and Building Materials 23(2009), pp. 2451-2456
- 19 PN-B-6265:2004 Krajowe uzupełnienia PN-EN 206-1:2003
- 20 PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność