

Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości stosowania w budownictwie

1. Wprowadzenie

Kamień wapienny (wapień) to nie tylko podstawowy surowiec naturalny stosowany w produkcji klinkieru cementowego, ale to także jeden ze składników głównych cementu [1,2]. Jest on pełnowartościowym składnikiem cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL(L) i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B-M (tabela 1). Wapień jest także powszechnie stosowanym przez producentów cementu dodatkiem drugorzędym w składzie cementu. Podkreślić należy, że każdy producent klinkieru dysponuje tego rodzaju surowcem praktycznie w nieograniczonej ilości.

Tabela 1. Kamień wapienny jako składnik główny cementu wg normy PN-EN 197-1 [2]

Rodzaj cementu	Zawartość kamienia wapiennego, %
CEM II/A-L; CEM II/A-LL	6 ÷ 20
CEM II/A-M ¹⁾	
CEM II/B-L; CEM II/B-LL	21 ÷ 35
CEM II/B-M ¹⁾	

¹⁾ oprócz kamienia wapiennego jako składniki główne cementu CEM II/A-M i CEM II/B-M mogą być stosowane popioły lotne wapienne i krzemionkowe, granulowany żużel wielkopiecowy, pucolany naturalne i przemysłowe, tupek palony i pył krzemionkowy

Kamień wapienny stosowany jako dodatek mineralny do cementu jest oznaczany symbolem L lub LL i powinien spełniać następujące wymagania [2]:

- zawartość węgla $\text{CaCO}_3 \geq 75,0\%$
- 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. redukcji 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 powo-

Tabela 2. Charakterystyka materiałów użytych w badaniach

Składnik	CEM I 52,5R	Kamień wapienny (LL)
części nierozpuszczalne, %	0,6	-
straty prażenia, %	3,3	42,3
CaO, %	63,7	51,3
SiO ₂ , %	20,1	2,7
Al ₂ O ₃ , %	4,7	0,3
Fe ₂ O ₃ , %	2,8	0,7
MgO, %	1,3	0,8
SO ₃ , %	2,7	0,1
K ₂ O, %	0,8	-
Na ₂ O, %	0,1	-
Cl ⁻ , %	0,05	-
powierzchnia właściwa, cm ² /g	4500	3710

dzeniem 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) [3-6].

Podkreślane są korzyści technologiczne, ekonomiczne i ekologiczne ze stosowania cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL(L). Korzyści technologiczne to przede wszystkim zwiększona lub porównywalna z cementami CEM I wytrzymałość wczesna przy zawartości kamienia wapiennego $\leq 10 \div 15\%$ masy cementu, niższa wodoządnosc oraz poprawa urabialności mieszanek betonowych i ograniczenie zjawiska „bleedingu” (wypływu wody na powierzchnię betonu) w świeżo ułożonej mieszance betonowej [7, 8]. Mocną stroną ekonomiczną stosowania kamienia wapiennego jest obniżenie kosztów produkcji cementu (niższa zawartość klinkieru) przy jednoczesnym zachowaniu jego parametrów wytrzymałościowych porównywalnych do cementów portlandzkich CEM I [9]. Z kolei ekologiczne aspekty produkcji cementów wapiennych przejawiają się w redukcji emisji dwutlenku węgla CO_2 i tlenków azotu NO_x , powstających w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego.

W prowadzonych badaniach określono wpływ dodatku kamienia wapiennego (oddzielnie mielonego) na podstawowe właściwości cementu oraz przedstawiono możliwości stosowania cementu portlandzkiego wapiennego w dwóch wiodących segmentach rynku betonowego – prefabrykacji i produkcji betonu towarowego.

2. Właściwości cementów z dodatkiem kamienia wapiennego Zastosowane materiały

W badaniach użyto cement portlandzki CEM I 52,5R oraz mielony kamień wapienny, mielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz popiół lotny krzemionkowy o składzie chemicznym i powierzchni właściwej podanej w tabeli 2. Zawartość węgla organicznego (TOC) w użytym kamieniu wapiennym wynosiła 0,07% (kamień wapienny odmiany LL).

W oparciu o wymienione w tabeli 2 składniki przygotowano cementy o zmiennej zawartości kamienia wapiennego (tabela 3).

Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 4 przedstawiono właściwości fizyczne badanych cementów, natomiast w tabeli 5 wytrzymałość na ścislenie zapraw normowych wykonanych i badanych zgodnie z normą EN-196-1 [7].

Użyty w badaniach kamień wapienny charakteryzował się dosyć niską powierzchnią właściwą (3700 cm²/g), zazwyczaj w praktyce przemysłowej, ze względu na bardzo dobrą mielność kamie-

Tabela 3. Skład badanych cementów

Rodzaj cementu	Zawartość składnika, %	
	Kamień wapienny (LL)	Cement portlandzki CEM I 52,5R
CEM I	-	100
CEM II/A-LL (1)	10	90
CEM II/A-LL (2)	15	85
CEM II/B-LL (1)	25	75
CEM II/B-LL (2)	30	70

nia wapiennego, cementy portlandzkie wapienne mają wyższą powierzchnię niż cementy portlandzkie [3, 5]. Rozmielone ziarna wapienia zazwyczaj lokują się w najdrobniejszych frakcjach cementu i spełniają rolę mikrowypełniacza (najczęściej jest to powierzchnia według Blaine'a powyżej 5000 cm²/g).

Wodoządnosc cementów z dodatkiem kamienia jest niższa niż cementu CEM I (tabela 4) i ma tendencję do obniżania się wraz ze wzrostem ilości dodawanego wapienia.

Zamieszczone w tabeli 4 wyniki oznaczeń czasu wiązania pokazują stosunkowo niewielki wpływ ilości kamienia wapiennego (cementy CEM II/A,B-LL) na początek wiązania cementu. Czas ten jest wydłużony o kilka lub kilkanaście minut w stosunku do czasów wiązania cementu portlandzkiego CEM I.

Rozwój wytrzymałości na ściskanie cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL, w porównaniu z cementem CEM I, przedstawiono na rys. 1.

W przypadku najmniejszej zawartości kamienia wapiennego (10%) w składzie cementu zaobserwowano niewielki spadek wytrzymałości wczesnej po 2 dniach. Większa ilość kamienia wapiennego (≥15%) w składzie cementu znacząco obniża wytrzymałość wczesną w stosunku do cementu CEM I.

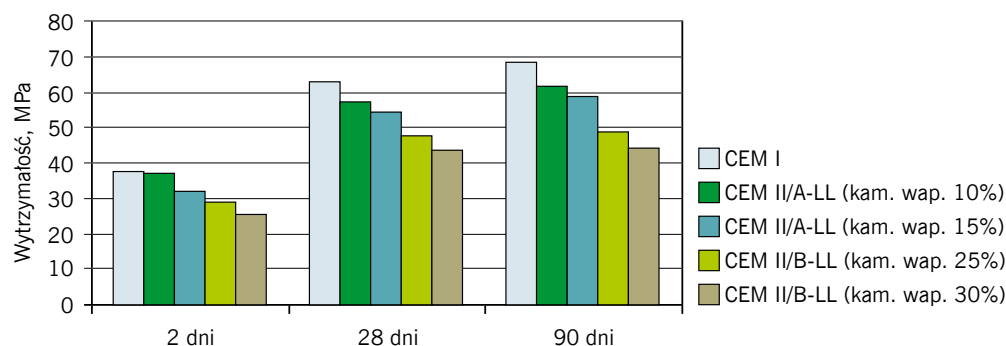
W tabeli 6 przedstawiono właściwości cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-LL 42,5R z produkcji przemysłowej w porównaniu z właściwościami cementu portlandzkiego CEM I 42,5R. Z przedstawionych wyników widać, że są to spoiwa o bardzo zbliżonych właściwościach.

Cement portlandzki wapienny CEM II/A-LL 42,5R został wykorzystany w próbach przemysłowych do produkcji prefabrykatów i betonu towarowego.

3. Zastosowanie cementu portlandzkiego CEM II/A-LL 42,5R w produkcji prefabrykatów i betonu zwykłego

Produkcja prefabrykatów

Próby przemysłowe z zastosowaniem cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-LL 42,5R



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych wykonanych z użyciem cementu CEM I i cementów CEM II/A,B-LL

Tabela 4. Właściwości fizyczne badanych cementów

Rodzaj cementu	Powierzchnia właściwa, cm ² /g	Wodoządnosc, %	Czas wiązania	
			Początek, minuty	Koniec, minuty
CEM I	4490	29,0	145	195
CEM II/A-LL (1)	4290	28,4	145	205
CEM II/A-LL (2)	4250	28,4	155	210
CEM II/B-LL(1)	4180	28,2	155	210
CEM II/B-LL (2)	4150	28,0	155	210

Tabela 5. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie

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-LL(1)	36,9	50,3	57,4	61,9
CEM II/A-LL (2)	31,9	45,8	54,2	58,8
CEM II/B-LL(1)	28,7	38,7	47,4	48,7
CEM II/B-LL (2)	25,4	36,0	43,5	44,2

Tabela 6. Właściwości cementu CEM II/A-LL 42,5R i CEM I 42,5R

Właściwość	Wymaganie wg PN-EN 197-1	CEM II/A-LL 42,5R	CEM I 42,5R
Zmiany objętości, Le Chatelier	≤10,0 mm	0,2 mm	0,3 mm
Początek wiązania	≥60 min	178 min	175 min
Wytrzymałość na ściskanie	po 2 dniach	≥20,0 MPa	25,2 MPa
	po 28 dniach	≥42,5 MPa i ≤62,5 MPa	51,2 MPa
Wodoządnosc	Brak wymagania	27,0 %	27,1 %

w miejsce dotychczas stosowanego CEM I 42,5R wykonano przy produkcji wielkowymiarowych elementów ściennych zbiorników na wodę.

Przyjęto następujące założenia jakościowe dla mieszanki betonowej i stwardniałego betonu:

- konsystencja mieszanki betonowej S4; opad stożka 160÷210 mm, wg PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- zawartość powietrza min. 4%, wg PN-EN 12350-7:2001 Badania mieszanki betonowej. Część 7: Badanie zawartości powietrza – metody ciśnieniowe
- wytrzymałość wczesna betonu na ściskanie (po upływie 20 godzin) ≥15 MPa
- klasa betonu C 35/45, wg PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- stopień wodoszczelności W12, wg PN-88/B-06250 Beton zwykły
- stopień mrozoodporności F150, wg PN-88/B-06250 Beton zwykły.

W tabeli 7 przedstawiono zaprojektowany skład mieszanki betonowej, a w tabeli 8 uzyskane wyniki

Tabela 7. Skład mieszanki betonowej – elementy prefabrykowane

Składnik	Ilość na 1 m ³ betonu; kg
Cement CEM II/A-LL 42,5R lub CEM I 42,5R	360
Kruszywo 0/16 mm (piasek 0/2 mm; żwir 2/8 mm i 8/16mm)	1894
Woda (w/c = 0,41)	147
Superplastyfikator PCE, 0,45% m.c.	1,71
Domieszka napowietrzająca, 0,2% m.c.	0,72

Tabela 8. Właściwości mieszanek betonowych i betonów – elementy prefabrykowane

Właściwość	Beton wykonany z użyciem cementu	
	CEM II/A-LL 42,5R	CEM I 42,5R
Konsystencja po 10 min, opad stożka; mm	180	160
Zawartość powietrza w mieszance betonowej, %	4,1 %	4,6 %
Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po upływie	20 h	20,3
	7 dni	41,4
	28 dni	55,2
Wodoszczelność	W 12	W 12
Stopień mrozoodporności	F150	F150

badan właściwości mieszanki i stwardniałego betonu (partie mieszanki betonowej i próbki stwardniałego betonu do badań pobierano bezpośrednio z produkcji elementów).

Analizując i podsumowując wyniki prób przemysłowych stwierdzono, że wszystkie założone wymagania jakościowe dla betonu zostały spełnione. Zaobserwowano dodatkowo, że powierzchnia formowanych elementów (równe powierzchnie, brak raków i mikropęknięć) wyglądała lepiej niż w przypadku stosowania cementu CEM I 42,5R. Potwierdza to wcześniejsze doświadczenia niemieckie (fot. 1) [10]. Efektem przeprowadzonych prób w skali przemysłowej było wprowadzenie cementu CEM II/A-LL 42,5R do ciągłej produkcji.

Tabela 9. Skład mieszanek betonowych – beton towarowy

Składnik	Ilość składnika na 1 m ³ betonu; kg		
	Beton 1	Beton 2	Beton 3
Cement CEM II/A-LL 42,5R	350	324	313
Popiół lotny	-	65	94
Piasek 0/2 mm	656	636	627
Żwir 2/8 mm	590	572	564
Żwir 8/16 mm	615	596	587
Superplastyfikator 0,9% m.c.	3,15	2,92	2,82
Plastyfikator; 0,4% m.c.	1,40	1,30	1,25
Woda	175	175	175

Tabela 10. Właściwości mieszanek betonowych i betonów – beton towarowy

Właściwość	Oznaczenie betonu		
	Beton 1	Beton 2	Beton 3
Konsystencja po 10 min, opad stożka; mm	130	140	140
Konsystencja po 60 min, opad stożka; mm	100	110	120
Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po upływie	24 h	14,2	11,0
	2 dni	25,7	23,3
	7 dni	41,2	40,3
	28 dni	51,3	50,8
Głębokość penetracji wody po 28 dniach, mm	26	25	23
Wytrzymałość na ściskanie próbek zamrażanych, MPa	50,6	46,5	43,3
Wytrzymałość na ściskanie próbek świadków, MPa	52,8	52,7	56,5
Spadek wytrzymałości po 150 cyklach zamr./rozmr., %	4,2	11,7	23,4
Ubytek masy próbek po 150 cyklach zamr./rozmr., %	0,6	2,9	4,6

Produkcja betonu towarowego

Biorąc pod uwagę możliwość zastosowania cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-LL 42,5R w produkcji betonu towarowego, przeprowadzoną w warunkach przemysłowych próbę ukierunkowano na produkcję betonu zwykłego wyższych klas \geq C30/37. Wzięto pod uwagę także możliwość zastosowania popiołu lotnego jako dodatku typu II w składzie betonu.

Założono:

- konsystencja mieszanki betonowej S3; opad stożka 100-150 mm, wg PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- utrzymanie konsystencji przez okres 60 minut
- stosunkowo szybki przyrost wytrzymałości wczesnej betonu
- klasa betonu C30/37, wg PN-EN 206-1:2003 Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- stopień mrozoodporności F150, wg PN-88/B-06250 Beton zwykły
- głębokość penetracji wody < 50 mm, wg PN-EN 12390-8:2002 Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

Skład mieszanek betonowych będących przedmiotem prób pokazano w tabeli 9.

Wskaźnik wodno-cementowy (w/c) w mieszance bez popiołu lotnego przyjęto na poziomie 0,5. W pozostałych mieszankach wskaźnik wodno-spoiwowy określony jako $w/(c+0,4p)$, utrzymano również na poziomie 0,5. Domieszki chemiczne dobrano jako kombinację superplastyfikatora naftalenowo-melaminowego z plastyfikatorem lignosulfonianowym. Właściwości mieszanek betonowych i stwardniałego betonu przedstawiono w tabeli 10. Mieszanka betonowa na cemencie portlandzkim CEM II/A-LL 42,5R charakteryzowała się właściwą konsystencją. Opad stożka, zarówno po upływie 10 minut i 1 godziny był na założonym poziomie, co pozwala na właściwe podanie mieszanki pompą. Uzyskany poziom wytrzymałości na ściskanie należy ocenić jako bardzo dobry. Wytrzymałość wczesna (po 2 dniach), pomimo dodatku popiołu lotnego, osiągnęła poziom 44-45% wytrzymałości 28-dniowej. Osiągnięta została projektowana klasa betonu C30/37 w okresie normowym (po 28 dniach).

Beton charakteryzował się wysoką szczelnością. We wszystkich badanych betonach głębokość penetracji wody nie przekraczała 50 mm (tabela 8), przy czym nieznacznie obniżała się wraz ze zwiększeniem ilości popiołu w składzie mieszanki betonowej.

Badanie mrozoodporności betonu rozpoczęto po 28 dniach dojrzewania. Uzyskane wyniki potwierdziły znaną z praktyki zależność, że przy dozowaniu znacznej ilości popiołu lotnego do betonu w miejsce cementu (30%) są problemy z uzyskaniem pełnej mrozoodporności zgodnie z wymaganiami normy PN-88/B-06250 (tabela 10; beton 3). W celu bardziej miarodajnej oceny mrozoodporności betonu z podwyższoną ilością popiołu należałoby rozpocząć badanie (zamrażanie próbek) po upływie 56 lub 90 dniach dojrzewania. Skutecznie odporność betonu na działanie mrozu można poprawić poprzez właściwe napowietrzenie betonu [11].

4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań laboratoryjnych i z prób przemysłowych wykazały, że kamień wapienny może być pełnowartościowym składnikiem cementu. Właściwości mieszanek betonowych i betonów wykonanych z użyciem przemysłowo produkowanego cementu CEM II/A-LL 42,5R wykazały jego pełną przydatność w produkcji prefabrykowanych elementów betonowych i produkcji betonu towarowego.

prof. Zbigniew Giergiczny
mgr inż. Marcin Sokołowski

Literatura

- 1 W. Kurdowski W., *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991
- 2 PN-EN 197-1:2002 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementu powszechnego użytku
- 3 T. Vuk, V. Tinta, R. Gabrovsek, V. Kaucic, *The effects of limestone addition, clinker type and fineness on portland cement*, „Cement and Concrete Research” 31/2001: 135-139
- 4 I. Soroka, N. Stern, *The effects of fillers on strength of cement mortars*, „Cement and Concrete Research”, 7/1977: pp. 449-456
- 5 S. Tsvivilis, E. Chataniotakis, E. Badogiannis, G. Pahaloulas, A. Ilias, *A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements*, „Cement and Concrete Composites”, 21/1999: pp.107-116
- 6 S. Tsvivilis, E. Chatoniakis, G. Kakali, N. Voglis, *Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements*, „Cement and Concrete Composites”, 27 (2) 2005, pp. 191-196

- 7 G.K. Moir, S. Kelham, *Developments in manufacture and use of Portland limestone cement*, V.M. Malhotra: *Proceedings of High-Performance Concrete*, ACI Sp-172, American Concrete Institute, Detroit 1997, s. 797-819
- 8 Z. Giergiczny, M. Sokołowski, *Limestone as component of composite cements*, *Non-traditional Cement and Concrete International Symposium*, Brno, Czerwiec 2008
- 9 J. Baron, C. Douvre, *Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement*, „World of Cement”, 18 (3) 1987, s. 100-104
- 10 *Materiały koncernu HeidelbergCement Group*
- 11 Z. Giergiczny, M. Sokołowski, *Mrozoodporność betonów wykonanych z użyciem cementów z dodatkami mineralnymi*, *Symposium naukowo-techniczne „Reologia w technologii betonu”*, Czerwiec 2006

Fot. 1. Powierzchnia elementów prefabrykowanych wykonanych z zastosowaniem cementu portlandzkiego wapiennego CEM III/A-LL i cementu portlandzkiego CEM I



foto: Archiwum

Reologia w technologii betonu

Symposium naukowo-techniczne poświęcone zagadnieniom reologii w technologii betonu odbyło się 18 czerwca 2008 r. w Gliwicach na Politechnice Śląskiej. Dziesiąte z kolei spotkanie zgromadziło ponad 130 osób. Wygłoszono 11 referatów:

1. *Właściwości stwardniałego betonu z dodatkiem popiołów lotnych z palenisk fluidalnych* – prof. Zbigniew Giergiczny, mgr Tomasz Pużak
2. *TioCem – Cement z przyszłością* – mgr Damian Dziuk, mgr Marcin Sokołowski
3. *Wpływ zabiegów technologicznych na tempo narastania wytrzymałości na ściskanie betonu* – mgr Artur Golda, mgr Sebastian Kaszuba
4. *Właściwości reologiczne kompozytów cementowych z dodatkiem polimerowego superabsorbentu ograniczającym efekty samoosuszenia* – mgr Magdalena Piechówka
5. *Kamień wapienny składnikiem cementu* – prof. Zbigniew Giergiczny, mgr Marcin Sokołowski
6. *Lekkie betony samozagęszczalne – ocena wpływu kompozycji kruszywa na właściwości* – dr Maria Kaszyńska
7. *Objętość zaprawy w mieszance betonowej a efekty działania superplastyfikatora* – dr Jacek Gołaszewski
8. *Sposoby uzyskiwania krzywej płynięcia mieszanki betonowej z wyników badań reologicznych uzyskiwanych w reometrze* – dr Maciej Urban
9. *Wpływ technologii wykonywania na właściwości konstrukcyjnych betonów lekkich* – dr Lucyna Domagała
10. *Wpływ napowietrzenia na właściwości reologiczne samozagęszczalnej mieszanki betonowej* – dr Beata Łażniewska-Piekarczyk
11. *Wpływ sposobu napełniania formy na dystrybucję włókien w fibrobetonie* – dr Tomasz Ponikiewski

Wszystkie wymienione wystąpienia zostały opublikowane w wersji drukowanej (okładka obok na zdjęciu). Więcej informacji na temat sympozjum można znaleźć na stronie internetowej www.polsl.pl



red