

Normalizacja cementów specjalnych niskoalkalicznych

Zgodnie z tworzonym systemem norm europejskich, z dużej grupy cementów powszechnego użytku spełniających postanowienia normy PN-EN 197-1:2002 wyróżnia się cementy specjalne przeznaczone, z uwagi na dodatkowe cechy użytkowe, do specjalnych zastosowań. Są to następujące cementy:

- cement o niskim cieple hydratacji LH
- cement o wysokiej odporności na siarczany HSR
- cement niskoalkaliczny NA.

Wymagania i kryteria oceny dla wymienionych cementów specjalnych określa w kraju norma PN-B 19707:2003. W normie tej jako cementy niskoalkaliczne NA uwzględnia się cement portlandzki CEM I o małej zawartości alkaliów oraz cementy żuźlowe z odpowiednio dużą zawartością tego dodatku w cemencie. Norma nie uwzględnia natomiast cementów popiołowych. Celowość włączenia do normy PN-B-19707:2003 takich cementów należy widzieć w świetle bardzo obszernych danych literaturowych i doświadczeń aplikacyjnych wykorzystywania cementów popiołowych do ograniczenia ekspansji alkalicznej betonu w obecności kruszyw reaktywnych.

Szczególnie liczne publikacje w wydawnictwach dwóch ostatnich konferencji przedmiotowych na temat reakcji alkalicznej dokumentują^{1,2}, że 20-25-procentowy udział popiołu lotnego krzemionkowego w mieszance betonowej w stosunku do masy cementu zapewnia trwałość betonu w obecności kruszywa reaktywnego.

Dane takie zostały potwierdzone badaniami prowadzonymi w IMMB w ramach programów podjętych w kierunku określenia przebiegu reakcji alkalicznej w betonie oraz udokumentowania oddziaływania na ten proces cementów z dodatkami mineralnymi: granulowanego żuźła wielkopieczowego S i popiołu lotnego krzemionkowego V.

Programy te prowadzono w ramach dwóch grantów badawczych KBN^{3,4} oraz programu zleconego przez Stowarzyszenie Producentów Cementu⁵.

Program SPC był ukierunkowany na zebranie dokumentacji uzasadniającej nowelizację normy kra-

jowej na cementy specjalne PN-B 19707:2003 i uwzględnienie w niej cementów niskoalkalicznych NA popiołowych.

Wprowadzenie takich cementów specjalnych NA na rynek i do technologii betonu uzasadnia dodatkowo skala produkcji cementów z dodatkiem popiołu, które stanowią około 40% produkcji krajowej cementu. Cementy te mogą stanowić dobrą bazę do projektowania i wykonawstwa betonów przy stosowaniu kruszyw o potencjalnej reaktywności alkalicznej.

W niniejszej publikacji omówiono rezultaty wymienionych programów badawczych korozji alkalicznej betonu z cementów z dodatkami żuźła i popiołu lotnego. Wyniki badań potwierdziły, że zaprawy i betony z cementu zawierającego 25% popiołu lotnego krzemionkowego V wykazały brak ekspansji nawet w obecności kruszyw o dużej reaktywności. Takie wyniki badań z uwzględnieniem danych literaturowych na temat reakcji alkalicznej ASR betonu z cementów popiołowych pozwoliły na formalne wystąpienie przez Stowarzyszenie Producentów Cementu do Komitetu Technicznego TC 196 PKN o normalizację cementów popiołowych niskoalkalicznych w normie PN-B-19707.

Ekspansja alkaliczna cementu

z dodatkami mineralnymi żuźła i popiołu lotnego

Wpływ żuźła i popiołu lotnego na korozję alkaliczną betonu badano przy wykorzystaniu bezpośrednich metod badawczych pomiaru ekspansji betonów i zapraw. Wielkość ekspansji stanowiła podstawę do oceny oddziaływania cementów z wymienionymi dodatkami na korozję i wielkość ekspansji alkalicznej.

Cementy do badań

Badaniami objęto szereg cementów o zróżnicowanej podatności na korozję alkaliczną. Badano cementy różniące się składem i zawartością alkaliów. Porównano właściwości cementu portlandzkiego CEM I zawierającego 0,96% Na₂O_e z cementem hutniczym zawierającym 50, 60 i 71% granulowanego żuźła wielkopieczowego S oraz z cementem portlandzkim popiołowym CEM II/B-V zawierającym 26% popiołu lotnego krzemionkowego V. Taki dobór cementów miał na celu określenie wpływu granulowanego żuźła S oraz popiołu krzemionkowego V na przebieg reakcji alkalicznej.

Badania wykonano również na cementach laboratoryjnych ze ściśle dobraną ilością popiołu i żuźła. Mieszano wymieniony cement przemysłowy CEM I z dodatkiem 50% żuźła S i 25% popiołu krzemionkowego V.

Dla ustalenia warunków reakcji alkalicznej wszystkie cementy skorygowano dodatkiem K₂SO₄ w ilości zapewniającej stałą zawartość reaktywnych alkaliów, wynoszącą 1,25% Na₂O_e w stosunku do klinkieru zawartego w cemencie. Charakterystykę badanych cementów podano w tablicy 1.

Tablica 1. Skład chemiczny cementu i dodatków mineralnych

Składnik	Materiał				
	CEM I* 32,5 R	CEM II/B-V 32,5 R	CEM III/A 32,5 N	Popiół lotny krze- mionko-wy V	Żużel wiel- kopieczowy
	Udział składnika [% mas]				
Strata prażenia	2,60	3,77	0,12	1,50	+0,81
Części nierozpuszczalne	0,30	18,95	0,44	81,1	0,36
Faza szklista	-	-	-	61	94,2
K ₂ O	1,09	1,14	0,56	3,31	0,55
Na ₂ O _e	0,94	1,21	0,71	3,1	0,87
Na ₂ O czynne**	0,14	0,09	0,06	0,044	0,037
K ₂ O czynne**	0,85	0,41	0,32	0,067	0,015

* skład fazowy klinkieru w cemencie: C3S-59%, C2S-19%, C3A-10%, C4AF-9%

** rozpuszczalne w H₂O oznaczone według ASTM C114 dla eluatu wodnego 1:10

Kruszywa do badań

Stosowano kruszywo żwirowe oraz krzemionkowe kruszywo łamane, dla których stwierdzono wyraźną reaktywność alkaliczną potwierdzoną badaniami petrograficznymi, chemicznymi i pomiarami ekspansji.

Kruszywo żwirowe stanowiły próbki kruszywa węglanowo-krzemionkowego. Badania petrograficzne wykazały, że kruszywa zawierają okruchy skał: krzemionkowej – piaskowca, węglanowej – wapienia i skaleniowej. Stwierdzono występowanie chalcodonu, prawdopodobnie z rekrystalizacji opalu.

Kruszywo krzemionkowe stanowił piaskowiec de woński o strukturze ziarnistej i bardzo drobnoziarnistej, miejscami zlewowej.

Dominującym minerałem piaskowca jest mikrokrystaliczny kwarc, którego spoiwo stanowi wtórne lepiszcze kwarcowe otaczające dendryczne ziarna kwarcu. We wkładkach ilastych obecne są kongregacje chalcodonowe i kwarcowe. Wśród ziaren kwarcu występują miejscowe intensywne spękania, a szczeliny spękań wypełnione są mikrokrystaliczną krzemionką.

Metody badań ekspansji alkalicznej

Stosowano metody pomiaru ekspansji zapraw i betonu. Wybrano metody ASTM jako bardziej kompletne niż metody zawarte w polskich normach.

Badania przeprowadzono wykorzystując:

- szybką metodę badania ekspansji zapraw ASTM C1260. Standard Test Method for Potential Reactivity of Aggregates (Mortar Bar Method)
- długoterminowe metody badania zaprawy i betonu; ASTM C227. Standard test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations. (Mortar-Bar Method) i ASTM C1293. Standard Test Method for Concrete Aggregates by Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction.

Szybką ocenę ekspansji alkalicznej według metody ASTM C1260 stwarzają badania zmian liniowych beleczek zaprawy w wysokiej temperaturze 80°C i środowisku roztworu wodorotlenku sodu. Zmierzona po 14 dniach wartość ekspansji powyżej 0,1% wskazuje na zachodzenie destrukcji alkalicznej w próbce.

Metoda ASTM 227 polega na pomiarze ekspansji beleczek zaprawy 1:2,5 przechowywanych nad wodą w temperaturze 38°C. Badania betonu wg ASTM C 1293 polegają na ustaleniu zmian liniowych oraz zmian destrukcyjnych beleczek betonu (rysy, wycieki żeluz i otoczki reakcyjne wokół ziarn kruszywa w betonie). Metoda uwzględnia ekstremalne warunki oddziaływania alkaliów z cementu na kruszywo. Receptura betonu zakłada 420 kg cementu w m³ betonu, przy zawartości reaktywnych alkaliów 1,25% Na₂O_e w stosunku do masy cementu, to jest 5,25 kg na m³ betonu. Pomiary ekspansji prowadzi się dla próbek o wymiarach 75x75x400 mm przechowywanych w warunkach wilgotnych w temperaturze 38°C.

Wyniki badań ekspansji alkalicznej zapraw i betonów

Badania zapraw metodą przyspieszoną według ASTM C1260

Stosując metodę badania wg ASTM C1260 zmierzono ekspansję w roztworze NaOH zapraw z reaktywnego kruszywa żwirowego i cementów: „wzoro-

Czas ekspozycji w NaOH [dni]	Cement laboratoryjny		
	CEM I	CEM I + 25% Popiół krzemionkowy V	CEM I + 50% Żuźła S
	Ekspansja [%]		
1	0,31	-0,006	0,01
3	0,43	0,01	0,02
5	0,52	0,02	0,03
8	0,55	0,03	0,06
10	0,57	0,04	0,07
12	0,58	0,06	0,08
14	0,60	0,08	0,09

Tablica 2. Ekspansja zapraw w roztworze NaOH dla kruszywa żwirowego

owego” CEM I i cementów z dodatkiem żuźła 50% i popiołu 25%. Wyniki oznaczeń ekspansji podano w tablicy 2.

Wyniki zamieszczone w tablicy 2 wykazują, że cement z dodatkiem popiołu i żuźła posiada niższą prawie o rząd wielkości ekspansję w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I. Ekspansja cementu popiołowego zawierającego 25% popiołu krzemionkowego V jest porównywalna z cementem zawierającym 50% żuźła S. Warto podkreślić, że ekspansja cementu CEM I była wysoka i wynosiła 0,6%, co potwierdza dużą reaktywność stosowanego kruszywa.

Badania zapraw i betonów metodą długoterminową

Pomiary ekspansji zapraw prowadzono zgodnie z metodą ASTM C227, a betonu według ASTM C1293. Wyniki pomiarów ekspansji zapraw i betonu zestawiono w tablicach 3 i 4 oraz na rysunku 1, przedstawiając zmiany ekspansji betonu w funkcji czasu dojrzewania.

Dane zawarte w tablicach 3 i 4, dotyczące długoterminowych metod badania ekspansji alkalicznej zapraw i betonów, potwierdzają, jak dla metody przyspieszonej, zdecydowanie niższą ekspansję zapraw i betonu z cementu popiołowego zawierającego 25% popiołu krzemionkowego V w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I. Bezwzględne wartości ekspansji cementu popiołowego (tablica 3 i 4, rysunek 1) wskazują na minimalne oddziaływanie reaktywnego kruszywa z alkaliom i przebieg reakcji alkalicznej.

Kryteria klasyfikacji i wymagań dla cementów popiołowych niskoalkalicznych

Ekspansja alkaliczna betonu wywołana oddziaływaniem reaktywnej krzemionki z kruszywa i alkaliów z zaczynu cementowego może być przyczyną korozji betonu i destrukcji konstrukcji betonowych. Ograniczenie tego zjawiska w technologii betonu rozwiązuje się poprzez stosowanie niereaktywnych kruszyw, ograniczenie zawartości alkaliów w betonie, stosowanie cementów specjalnych niskoalka-

Tablica 3. Wyniki oznaczeń ekspansji zaprawy dla kruszywa żwirowego

Rodzaj cementu*	Zmiany liniowe [%] po dniach							
	14	28	56	91	140	182	364	728
CEM I 32,5R	0,004	0,012	0,016	0,021	0,029	0,048	0,076	0,102
CEM III/A 32,5N NA	-0,001	-0,004	-0,012	-0,013	-0,022	-0,022	-0,022	-0,010
CEM III/B 32,5N NA	-0,008	-0,007	-0,015	-0,017	-0,028	-0,025	-0,025	-0,021
CEM II/B-V 32,5R	-0,007	-0,018	-0,032	-0,032	-0,042	-0,040	-0,042	-0,008

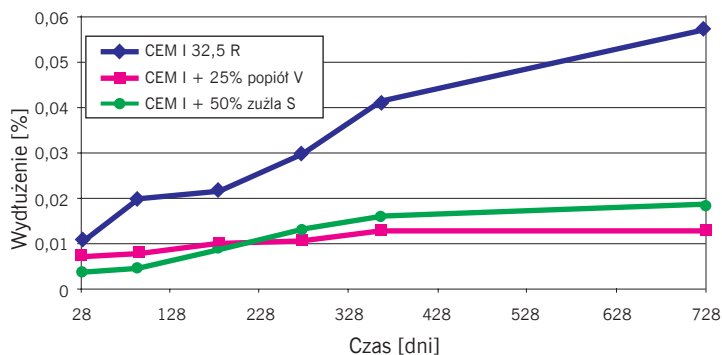
* cementy przemysłowe

Tablica 4. Wyniki oznaczeń ekspansji zaprawy i betonu dla kruszywa krzemionkowego

Rodzaj cementu	Rodzaj badania	Zmiany liniowe [%] po dniach						
		7	28	56	91	182	364	728
CEM I 32,5R	Zaprawa ASTM 227	-0,006	-0,004	-0,003	-0,002	0,001	0,018	0,043
CEM II/B-V 32,5R		-0,024	-0,023	-0,021	-0,019	-0,012	-0,007	0,001
CEM I 32,5R	Betón ASTM 1293	0,002	0,007	0,011	0,017	0,040	0,111	0,149
CEM II/B-V 32,5R		0,000	0,001	0,001	0,002	0,004	0,004	0,005

licznych o małej zawartości alkaliów czynnych lub przez warunki pielęgnacji betonu przy ograniczonej wilgotności. Z wymienionych czynników przy zdefiniowanej z uwagi na potencjalną reaktywność alkaliczną kruszyw, największe możliwości oddziaływania na przebieg ekspansji alkalicznej betonu posiada stosowanie cementów specjalnych NA.

Rysunek 1. Ekspansja betonu z kruszywa żwirowego



Tablica 5. Propozycja wymagań dotycząca cementu specjalnego niskoalkalicznego NA wg PN-B-19707:2003 „Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności”

W obowiązującej obecnie normie krajowej dla cementów specjalnych PN-B-19707:2003 uwzględniane są jako cementy NA cement portlandzki zawierający $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ poniżej 0,6% i cementy żużlowe o odpowiednio dużej zawartości żużla. Taki zakres normy zgodny z normą DIN 1164 nie uwzględnia natomiast cementów popiołowych.

Rodzaj cementu NA	Wymagania	Metody badań
CEM I CEM II ¹⁾ CEM V	$\leq 0,60\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	PN-EN 196-21
CEM II/ B-V	Udział popiołu lotnego krzemionkowego, V $\geq 25\%$ $\leq 2,00\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	PN-EN 169-2:1996, rozdział 9 ²⁾
CEM IV ³⁾	Udział popiołu lotnego krzemionkowego, V $\geq 25\%$ $\leq 2,00\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	PN-EN 169-2:1996, rozdział 9 ²⁾
CEM II/B-S	Udział granulowanego żużla wielkopieczowego, S 21% $\leq 0,70\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	załącznik D PN-EN 196-21
CEM III/A	Udział granulowanego żużla wielkopieczowego, S $\leq 49\%$ $\leq 0,95\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	załącznik D PN-EN 196-21
	Udział granulowanego żużla wielkopieczowego, S $\geq 50\%$ $\leq 1,10\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	załącznik D PN-EN 196-21
CEM III/B	Skład według PN-EN 197-1, tablica 1 $\leq 2,00\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	załącznik D PN-EN 196-21
CEM III/C	Skład według PN-EN 197-1, tablica 1 $\leq 2,00\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	załącznik D PN-EN 196-21

¹⁾ Z wyjątkiem cementów CEM II/B-V i CEM II/B-S

²⁾ Udział popiołu lotnego krzemionkowego (V) w cementach CEM II/B-V i CEM IV (V) lub udział sumy popiołu lotnego krzemionkowego (V) i pyłu krzemionkowego (D) w cementach CEM IV (D-V) obliczana jest w procentach masy z równania:

$V = 1,28 \times \text{NR}$, gdzie NR stanowi zawartość pozostałości nierozpuszczalnej w cemencie oznaczonej wg PN-EN 169-2:1996, rozdział 9.

³⁾ W cementach CEM IV nie dopuszcza się składników głównych innych niż klinkier (K), popiół lotny krzemionkowy (V) i pył krzemionkowy (D).

Uwaga: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ jest całkowitą zawartością alkaliów określaną według rozdziału 7 PN-EN 196-21

Przedstawione w niniejszej publikacji wyniki prac zrealizowane w ramach kilku programów badawczych dotyczących reakcji alkalicznej w betonie potwierdziły, że zgodnie z danymi literaturowymi ekspansja alkaliczna betonu również przy stosowaniu cementów popiołowych może być wyraźnie ograniczona. Zaprawy i betony z cementu zawierającego 25% popiołu lotnego krzemionkowego V wykazały brak ekspansji nawet w obecności kruszyw o dużej reaktywności. Odpowiednio zrealizowane programy badawcze reakcji i ekspansji alkalicznej betonu uzasadniają podjęcie prac nowelizacyjnych normy PN-B-19707:2003 „Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności” w kierunku normalizacji cementów niskoalkalicznych popiołowych NA. Przedmiotem klasyfikacji mogą być cementy zawierające minimum 25% popiołu lotnego krzemionkowego V.

Według normy PN-EN 197-1 wymagania takie mogą spełniać cementy powszedniego użytku: cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V oraz cement pucolanowy CEM IV.

Jak dla cementów żużlowych, dodatkowym kryterium oceny cementów popiołowych NA powinna być graniczna zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie popiołowym wynosząca 2,0%. Wymaganie takie dotyczy całkowitej zawartości alkaliów, wprowadzanych jako alkalia czynne z klinkierem portlandzkim i alkalia nierozpuszczalne w wodzie wprowadzane z dodatkiem żużla lub popiołu. Dane zawarte w tablicy 1 podkreślają, że praktycznie cała ilość alkaliów w żużlu i popiele jest nierozpuszczalna w wodzie, a więc nie wpływa na reakcję kruszywo-alkalia z cementem.

Propozycje wymagań dotyczące cementu specjalnego niskoalkalicznego popiołowego NA podano w tablicy 5. W tablicy zestawiono wymagania cementu popiołowego NA z cementem portlandzkim CEM I i cementami żużłowymi NA.

dr inż. Albin Garbacik
Instytut Mineralnych
Materiałów Budowlanych w Krakowie

- 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec, Canada, 2000
- 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China, 2004
- Stanisław Peukert, Grant Badawczy, nr 8 T07E 026 20, „Badania odporności nowych rodzajów kruszyw krzemionkowych na reakcję z alkaliami w betonie”, IMMB, Grudzień 2003
- Wiesław Kurdowski, Grant Badawczy, nr 5 T07E 040 23, „Wpływ dodatków pucolanowych na ekspansję alkaliczną betonu”, IMMB, Listopad 2005
- Badania cementów niskoalkalicznych według projektu normy: Cementy Specjalne, Praca badawcza IMMB, nr 111/02/01/1501, Kraków 2005