

# Badania nowych rodzajów cementów wieloskładnikowych w zakresie wymagań stawianych dla cementów specjalnych w normie krajowej PN-B-19707

Dr inż., prof. ICI MB Albin Garbacik, dr inż. Tomasz Baran, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

## 1. Wprowadzenie

Podjmując prace nad nowelizacją normy PN-B-19707:2003 [1] na cementy specjalne, mające na celu zharmonizowanie tej normy z zapisami normy europejskiej PN-EN 197-1:2012 [2], założono rozszerzenie normy krajowej o nowe rodzaje cementów specjalnych. Uwzględniono możliwość włączenia do normy cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B i CEM V/A,B, z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego V i granulowanego żużla wielkopieczowego S lub mieszaniny tych dodatków. Zgodnie z literaturą przedmiotu dodatki te, o właściwościach pucolanowo-hydraulicznych, bardzo korzystnie kształtują cechy odporności cementów na korozję siarczanową i alkaliczną [3, 4]. Cementy te nie są przedmiotem klasyfikacji jako cementy specjalne w aktualnej normie europejskiej PN-EN 197-1:2012. Zgodnie z zasadami postępowania nowelizacyjnego, rozszerzenie zakresu normy o nowe rodzaje cementów wymagało zgromadzenia dokumentacji potwierdzającej ich odporność na korozję siarczanową i reakcję alkaliczną ASR. Dokumentację taką kompletowano realizując szereg programów badawczych prowadzonych w OSiMB, w ramach prac statutowych i grantów badawczych oraz realizując programy badawcze Stowarzyszenia Producentów Cementu i Zakładów Cementowych [5–9].

W artykule przedstawiono wyniki badań cementów popiołowo-żuźlowych wieloskładnikowych CEM II/A,B i CEM V/A,B, w zakresie normowych cech użytkowych cementów powszechnego użytku oraz cech charakterystycznych kształtujących odporność cementów specjalnych HSR/NA na siarczany i reakcję alkaliczną ASR. Pomiary ekspansji zapraw wykazały dużą odporność na korozyjne działanie siarczanów i reakcje ASR. Zamieszczone w artykule wyniki są kompilacją rezultatów wymienionych wcześniej prac i programów badawczych, i stanowiły podstawę dokumentacji uzasadniającej wprowadzenie nowych cementów popiołowo-żuźlowych wieloskładnikowych CEM II/A,B i CEM V/A,B do normy krajowej PN-B-1970:2013 na cementy specjalne [5–9].

## 2. Zakres i materiały do badań

Badano odporność na siarczany i reakcję alkalia – kruzywo ASR cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B i CEM V/A,B, zawierających popiół lotny krzemionkowy V oraz granulowany żużel wielkopieczowy S. Przedmiotem badań były cementy zawierające jeden z wymienionych dodatków lub ich kompozycję w proporcji 1:1. Badania odporności cementów na siarczany prowadzono metodą długoterminową, według procedury zgodnie z załącznikiem A, normy PN-B-19707 [1].

**Tabela 1.** Charakterystyka materiałów

| Rodzaj surowca                     | Właściwości  |
|------------------------------------|--|
| Klinkier specjalny HSR/NA          | $C_3S$ 60%; $C_2S$ 18%; $C_3A$ 3%; $C_4AF$ 12%; $CaO_w$ 1,0%; całkowita zawartość alkaliów 0,45% $Na_2O_{eq}$ ; alkalia czynne 0,38% $Na_2O_{eq}$        |
| Zwykły klinkier portlandzki OPC    | $C_3S$ 59%; $C_2S$ 19%; $C_3A$ 9%; $C_4AF$ 8%; $CaO_w$ 1,5%; całkowita zawartość alkaliów 0,80% $Na_2O_{eq}$ ; alkalia czynne 0,68% $Na_2O_{eq}$         |
| Granulowany żużel wielkopieczowy S | Faza szklista 87,5%, $S_2$ – 0,79%, całkowita zawartość alkaliów 0,87% $Na_2O_{eq}$ ; alkalia czynne 0,015% $Na_2O_{eq}$                                 |
| Popiół lotny krzemionkowy V        | Strata prażenia 3,9%, zawartość części palnych 3,7%; całkowita zawartość alkaliów 3,10% $Na_2O_{eq}$ ; alkalia czynne 0,067% $Na_2O_{eq}$ ; miąłkość 37% |

**Tabela 2.** Skład cementów wieloskładnikowych

| Rodzaj cementu wg PN-EN 197-1 | Składnik cementu         |              |                        |                             |          |
|-------------------------------|--------------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|----------|
|                               | klinkier HSR/NA          | klinkier OPC | żużel wielkopieczowy S | popiół lotny krzemionkowy V | reagips* |
|                               | udział składnika, % masy |              |                        |                             |          |
| CEM II/A-S                    | 77                       | –            | 18                     | –                           | 5        |
| CEM II/B-S                    | 62                       | –            | 33                     | –                           | 5        |
| CEM II/A-V                    | 77                       | –            | –                      | 18                          | 5        |
| CEM II/A-M (S-V)              | 77                       | –            | 9                      | 9                           | 5        |
| CEM V/A (S-V)                 | –                        | 40           | 27,5                   | 27,5                        | 5        |
| CEM V/B (S-V)                 | –                        | 20           | 37,5                   | 37,5                        | 5        |

\* Gips syntetyczny. Jest produktem ubocznym powstałym w wyniku odsiarczania spalin.

Metoda polega na pomiarze ekspansji zapraw przecho- wywanych w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Kryterium odporności na siarczan stanowi ekspansja zaprawy wynosząca poniżej 0,5%, po 52 tygodniach ekspozycji. Badania odporności cementów na reakcję alkalia – kruszywo wyko- nano zgodnie z normami amerykańskimi ASTM C1260 i ASTM C227 [10, 11]. Metody polegają na pomiarach ekspansji zapraw w roztworze NaOH w temperaturze 80°C (metoda przyspieszona) i w wodzie w temperatu- rze 38°C (metoda długoterminowa). Kryterium odporno- ści na reakcję ASR cementu jest ekspansja zapraw wy- nosząca poniżej 0,1%, odpowiednio po 14 i 364 dniach ekspozycji. Do badań zastosowano kruszywo żwirowe węglanowo-krzemianowe o udokumentowanej reak- tywności alkalicznej.

Przedmiotem badań były cementy wieloskładniko- we CEM II i CEM V wyprodukowane w skali laborato- ryjnej z przemysłowych klinkierów portlandzkich. Ce- menty CEM II wyprodukowano z klinkieru specjalnego HSR/NA, zawierającego poniżej 5%  $\text{C}_3\text{A}$  i poniżej 0,6%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  z dodatkiem popiołu i/lub żużla, w ilości odpo- wiadającej maksymalnej zawartości dopuszczanej dla cementów CEM II/A,B, tj. 18% i 33% w cemencie. Ce- menty CEM V wyprodukowano ze zwykłego klinkie- ru portlandzkiego OPC zawierającego 9%  $\text{C}_3\text{A}$  i 0,8%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  z dodatkiem popiołu i żużla w ilości 55% i 75% w cemencie, w proporcji popiół/żużel 1:1. Cementy mie- lono w młynku laboratoryjnym z dodatkiem reagipsu, do powierzchni właściwej typowej dla handlowych ce- mentów wieloskładnikowych CEM II/A,B i CEM V/A,B.

**Tabela 3.** Właściwości fizyczne cementów

| Lp. | Oznaczenie cementu wg PN-EN 197-1 | Powierzch. właściwa wg Blaine'a $[\text{cm}^2/\text{g}]$ | Wodozgodność [%] | Czas wiązania min. |        | Rozptyw* [cm] | St. obj. [mm] |
|-----|-----------------------------------|--|------------------|--------------------|--------|---------------|---------------|
|     |                                   |  |                  | początek           | koniec |               |               |
| 1   | CEM I HSR/NA                      | 3200   | 27,5             | 190                | 300    | 19,4          | 0             |
| 2   | CEM I OPC                         | 3300   | 28,0             | 160                | 280    | 19,8          | 0             |
| 3   | CEM II/A-S                        | 3400   | 27,0             | 280                | 315    | 19,4          | 0             |
| 4   | CEM II/B-S                        | 3800   | 26,0             | 300                | 330    | 19,8          | 0             |
| 5   | CEM II/A-V                        | 3500   | 29,0             | 335                | 370    | 19,7          | 0             |
| 6   | CEM II/A-M (S-V)                  | 3600   | 28,0             | 320                | 365    | 19,5          | 0             |
| 7   | CEM V/A (S-V)                     | 4200   | 29,0             | 350                | 410    | 19,5          | 0             |
| 8   | CEM V/B (S-V)                     | 4600   | 30,5             | 370                | 445    | 19,0          | 0             |

Uwaga\* – konsystencja zaprawy na stoliku potrząsalnym wg PN-EN 1015-3

**Tabela 4.** Właściwości mechaniczne cementów

| Lp. | Oznaczenie cementu wg PN-EN 197-1 | Powierzchnia właściwa wg Blaine'a $[\text{cm}^2/\text{g}]$ | Wytrzymałość na zginanie po dniach [MPa] |     |     | Wytrzymałość na ścislenie po dniach [MPa] |      |      |
|-----|-----------------------------------|--|--|-----|-----|---|------|------|
|     |                                   |  | 2  | 7   | 28  | 2   | 7    | 28   |
| 1   | CEM I HSR/NA                      | 3200   | 4,1                                      | 5,4 | 6,3 | 18,5                                      | 33,3 | 48,2 |
| 2   | CEM I OPC                         | 3300   | 4,5                                      | 5,6 | 6,6 | 26,2                                      | 37,5 | 52,4 |
| 3   | CEM II/A-S                        | 3400   | 3,8                                      | 5,1 | 6,2 | 19,5                                      | 29,6 | 47,2 |
| 4   | CEM II/B-S                        | 3800   | 3,6                                      | 4,9 | 5,8 | 19,8                                      | 28,5 | 41,2 |
| 5   | CEM II/A-V                        | 3500   | 4,0                                      | 5,4 | 6,3 | 20,3                                      | 32,1 | 45,6 |
| 6   | CEM II/A-M (S-V)                  | 3600   | 3,9                                      | 5,6 | 6,2 | 20,1                                      | 30,1 | 47,5 |
| 7   | CEM V/A (S-V)                     | 4200   | 3,0                                      | 4,4 | 5,8 | 13,8                                      | 24,4 | 40,4 |
| 8   | CEM V/B (S-V)                     | 4600   | 2,8                                      | 4,2 | 5,7 | 9,3                                       | 21,3 | 38,6 |

**Tabela 5.** Ekspansja cementów w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 

| Rodzaj cementu   |              |               |               |            |                     |                  |                  |                |              |               |
|--|--------------|---------------|---------------|------------|---------------------|------------------|------------------|----------------|--------------|---------------|
| CEM I<br>HSR/NA  | CEM I<br>OPC | CEM<br>II/A-S | CEM<br>II/B-S | CEM II/A-V | CEM II/A-M<br>(S-V) | CEM V/A<br>(S-V) | CEM V/B<br>(S-V) | CEM<br>II/B-V* | CEM<br>IV/B* | CEM<br>III/A* |
| Ekspansja po 52 tygodniach ekspozycji w roztworze $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , % |              |               |               |            |                     |                  |                  |                |              |               |
| 0,283  | destrukcja   | 0,158         | 0,096         | 0,077      | 0,156               | 0,088            | 0,045            | 0,086          | 0,068        | 0,068         |
| Kryterium odporności cementów na siarczany, wartość ekspansji poniżej 0,5%     |              |               |               |            |                     |                  |                  |                |              |               |
| * wyniki badań kontrolnych cementów specjalnych HSR rynkowych                  |              |               |               |            |                     |                  |                  |                |              |               |

**Tabela 6.** Ekspansja alkaliczna zapraw

| Lp. | Oznaczenie cementu<br>wg PN-EN 197-1 | Ekspansja wg ASTM C1260* | Ekspansja wg ASTM C227* |
|-----|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
|     |                                      | po 14 dniach             | po 364 dniach           |
|     |                                      | %                        |                         |
| 1   | CEM I HSR                            | 0,08                     | 0,017                   |
| 2   | CEM I OPC                            | 0,18                     | 0,092                   |
| 3   | CEM II/A-S                           | 0,08                     | 0,010                   |
| 4   | CEM II/B-S                           | 0,06                     | 0,002                   |
| 5   | CEM II/A-V                           | 0,05                     | 0,004                   |
| 6   | CEM II/A-M (S-V)                     | 0,06                     | 0,006                   |
| 7   | CEM V/A (S-V)                        | 0,08                     | 0,009                   |
| 8   | CEM V/B (S-V)                        | 0,06                     | 0,006                   |

Uwaga: \*kryterium reaktywności kruszywa lub alkaliczności cementu stanowi wartość ekspansji 0,1%

Charakterystykę surowców użytych do badań zestawiono w tabeli 1, a udział składników w cementach wieloskładnikowych podano w tabeli 2.

### 3. Wyniki badań

Wyniki badań właściwości fizycznych i mechanicznych badanych cementów wieloskładnikowych CEM II i CEM V oraz cementów odniesienia CEM I bez dodatków przedstawiono w tabelach 3 i 4. W tabeli 5 zamieszczono wyniki ekspansji normowych zapraw cementowych przechowywanych w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a tabeli 6 zestawiono wyniki ekspansji alkalicznej zapraw, wyznaczone metodą przyspieszoną i długoterminową.

### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B oraz CEM V/A,B pozwoliły na następujące stwierdzenia:

- Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II, wyprodukowane na bazie klinkieru specjalnego, zawierającego poniżej 5%  $\text{C}_3\text{A}$  i poniżej 0,6%  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , spełniają wymagania cech charakterystycznych przyjętych w aktualnej normie krajowej PN-B-19707:2013, dla nowych rodzajów cementów wieloskładnikowych siarczanoodpornych HSR i niskoalkalicznych NA: CEM II/A-S, CEM II/B-S, CEM II/A-V, CEM II/A-M (S-V).
- Cementy wieloskładnikowe CEM V, wyprodukowane na bazie zwykłego klinkieru portlandzkiego OPC spełniają wymagania normy krajowej PN-B-19707:2013, dla

cementów siarczanoodpornych HSR i niskoalkalicznych NA: CEM V/A (S-V) i CEM V/B (S-V).

- Przyjęte w normie PN-B-19707:2013 wymagania dotyczące minimalnej zawartości popiołu V i żuźla S w cementach specjalnych wieloskładnikowych CEM II i CEM V gwarantujące odporność cementów na korozyjne działanie środowiska siarczanowego i korozję alkaliczną ASR, potwierdzają pomiary ekspansji siarczanowej i alkalicznej zapraw z tych cementów.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] PN-EN 197-1:2012. Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] PN-B-19707:2003 Cement, Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności
- [3] Chłędziński S., Garbacik A., Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków, 2008
- [4] Giergiczny Z., Garbacik A., „Nowelizacja cementów specjalnych odpornych na siarczany HSR i niskoalkalicznych NA – nowe kryteria klasyfikacji, wymagań i oceny zgodności”. Wydawnictwa Konferencji „Kontra 2014”
- [5] Peuker S., „Badania odporności nowych rodzajów kruszyw krzemionkowych na reakcję z alkali w betonie”, grant badawczy nr 8 T07E026, IMMB, Grudzień 2003
- [6] Kurdowski W., „Wpływ dodatków pucolanowych na ekspansję alkaliczną betonu”, grant badawczy nr 5 T07E040, IMMB, listopad 2005
- [7] Badania cementów niskoalkalicznych według projektu normy: Cementy specjalne. Praca badawcza IMMB nr 111/02/01/2005 na zlecenie SPC
- [8] Cementy specjalne z dodatkami. Praca badawcza IMMB nr 335/08/01/1357, Kwiecień 2010
- [9] Badanie właściwości betonów wykonanych na nowych cementach wieloskładnikowych. Praca badawcza IMMB nr 179/08/01/1353, Listopad 2008
- [10] ASTM C1260 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)”
- [11] ASTM C227 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregates (Mortar-Bar Method)”