

dr inż. Katarzyna Synowiec^{1)*}

ORCID: 0000-0002-8355-808X

dr inż. Maciej Batog¹⁾

ORCID: 0000-0001-9908-0642

Cementy portlandzkie wieloskładnikowe żuźlowo-wapienne (S-LL)

Portland composite slag – limestone cements (S-LL)

DOI: 10.15199/33.2020.10.01

Streszczenie. Właściwości fizykochemiczne cementów żuźlowo-wapiennych są na zbliżonym poziomie do właściwości cementu portlandzkiego żuźlowego. Zaobserwowano przy tym korzystny wpływ udziału wapienia w składzie cementu na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych, szczególnie przy obniżonym współczynniku w/c. W ocenie właściwości betonu szczególną uwagę zwraca efekt doszczelnienia struktury matrycy cementowej, przejawiający się zwiększeniem odporności na wnikanie mediów ciekłych i gazowych w głąb betonu (ograniczenie głębokości penetracji wody pod ciśnieniem oraz przenikalności jonów chlorkowych). Możliwe jest uzyskanie betonów klasy C30/37. Natomiast zapewnienie mrozoodporności betonu z cementów portlandzkich wieloskładnikowych (S-LL) nie jest łatwe do osiągnięcia, pomimo prawidłowego napowietrzenia mieszanki betonowej.
Słowa kluczowe: cement; cement wieloskładnikowy; cement żuźlowo-wapienny; wapień; trwałość betonu.

Abstract. The physicochemical properties of the composite slag-limestone cements are similar to those of the Portland slag cement. Additionally a favorable effect of limestone on the compressive strength of cement mortars was observed, especially at a reduced w/c ratio. While assessing the properties of concrete, particular attention is paid to the effect of sealing the structure of the cement matrix, which is manifested in the increased resistance to media penetration into the concrete (limiting the depth of water penetration under pressure and the permeability of chloride ions). It is possible to obtain concretes of C 30/37 class, while ensuring the frost resistance of concrete with Portland composite cement (S-LL) seems to be quite challenging to achieve despite the proper aeration of concrete.

Keywords: cement; composite cement; slag-limestone cement; limestone; durability of concrete.

Spośród szeroko zakrojonych działań na rzecz ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym, szczególną wagę przywiązuje się do zastąpienia klinkieru portlandzkiego innymi składnikami [1, 2, 8]. Obecnie na całym świecie w znacznej ilości wykorzystywany jest popiół lotny i mielony granulowany żużel wielkopiecowy, ale ich dostępność podlega cyklicznym wahaniom ekonomicznym i sezonowym [2, 8], gdyż są to uboczne produkty przemysłowe. Natomiast ciągle nie w pełni wykorzystany jest wapień (L, LL), dostępny dla przemysłu cementowego w odpowiedniej ilości i atrakcyjnej lokalizacji, ponieważ stosowany jest jako podstawowy surowiec do produkcji klinkieru portlandzkiego, a także jako składnik drugorzędny (do 5%) w składzie cementów powszechnego użytku [1, 3]. Wapień jest skałą osadową, której głównym minerałem jest kalcyt (CaCO₃). Zgodnie z aktualną PN-EN 197-1 [6], wapień może być składnikiem głównym cementów

portlandzkich wapiennych CEM II/A, B-L, LL i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M.

W związku z prognozą przewidującą istotne zmiany na rynku ubocznych produktów przemysłowych oraz zmianami w normalizacji cementów (prEN 197-5 *Cement – Część 5: Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C-M i wieloskładnikowe CEM VI*), wapień jako składnik główny cementów powszechnego użytku zyska na znaczeniu [7]. Są już pewne doświadczenia w stosowaniu cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A-LL oraz portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (S, V-LL) w budownictwie [1, 3]. Wapień jest składnikiem stosunkowo miękkim w porównaniu z klinkierem portlandzkim i spełnia funkcję efektywnego mikrowypełniacza w strukturze stwardniałej matrycy cementowej [3 ÷ 5]. W efekcie powoduje zmniejszoną przepuszczalność betonu, co jest istotne z punktu widzenia jego właściwości mechanicznych i trwałości [1, 3]. W literaturze można także spotkać wyniki badań wskazujące na aktywność chemiczną zmielonego CaCO₃ w stosunku

do faz glinianowych klinkieru portlandzkiego. Produktem reakcji jest wówczas uwodniony karboglinit wapniowy C₃A · CaCO₃ · 11H₂O, który osadzając się w porach, uszczelnia strukturę zaczynu, co ogranicza porowatość i pozytywnie wpływa na strukturę strefy kontaktowej kruszywo – zaczyn. Uważa się także, że ziarna drobno zmielonego wapienia mogą stanowić zarodki krystalizacji wodorotlenku wapniowego (efekt nukleacyjny), co przyspiesza hydratację faz cementowych, głównie alitu [4, 5, 9].

Szersze stosowanie wieloskładnikowych cementów portlandzkich zawierających wapień w betonie konstrukcyjnym może budzić obawy o uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości i trwałości, dlatego też podjęto szersze badania właściwości cementów portlandzkich wieloskładnikowych żuźlowo-wapiennych CEM II/C-M (S-LL) oraz ich wpływu na właściwości betonu, biorąc pod uwagę najczęściej spotykane oddziaływania środowiskowe, tj. karbonatyzację (klasa ekspozycji XC) oraz agresję spowodowaną zamrażaniem/rozmarzaniem (klasa ekspozycji XF).

¹⁾ Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.

^{*)} Adres do korespondencji:

katarzyna.synowiec@betotech.pl

Skład i właściwości

Europejski Komitet Normalizacyjny CEN/TC 51 ds. cementu opracował projekt normy prEN 197-5 [7], która określa właściwości i wymagania dotyczące cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/C-M oraz wieloskładnikowych CEM VI. Skład cementów CEM II/C-M wg prEN 197-5 podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład cementów wieloskładnikowych CEM II/C-M wg prEN 197-5 [7]

Table 1. The composition of Portland-composite cements CEM II/C-M acc. to prEN 197-5 [7]

Zawartość składnika [%masy]											
klinkier portlandzki	mielony żużel wielkopiecowy	pył krzemionkowy*	pucolana		popiół lotny			łupek palony	wapień**		składniki drugorzędne
			naturalna	wypalana	krzemionkowy	wapienny	L		LL		
K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL		
50 ÷ 64	36 ÷ 50									0-5	

* udział pyłu krzemionkowego jest ograniczony do $6 \div 10\%$; ** udział wapienia jest ograniczony do $6 \div 20\%$

Na potrzeby realizacji programu badawczego wyprodukowano w warunkach przemysłowych 2 rodzaje cementu CEM II/C-M (S-LL), oznaczone symbolami C1 i C2, różniące się proporcją nieklinkierowych składników głównych (tabela 2). Jako cement referencyjny (REF) przyjęto CEM II/B-S 32,5R, powszechnie stosowany w produkcji betonu towarowego.

Tabela 2. Zawartość składników nieklinkierowych w badanych cementach

Table 2. The content of non-clinker constituents in tested cements

Rodzaj cementu	Udział nieklinkierowych składników głównych [% masy]	
	mielony granulowany żużel wielkopiecowy (S)	wapień (LL)
CEM II/C-M (S-LL) (C1)	39,3%	10,5%
CEM II/C-M (S-LL) (C2)	31,0%	17,5%
CEM II/B-S 32,5R (REF)	30,5%	4,7%

Badania cementów przeprowadzono wg metody opisanej w normach serii PN-EN 196, tj:

- wodę do konsystencji normowej, początek czasu wiązania, stałość objętości wg PN-EN 196-3 *Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości*;

- wytrzymałość na ściskanie normowych zapraw cementowych wg PN-EN 196-1 *Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości*,

zbadano po 1, 2, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania, a także, dodatkowo:

- gęstość cementu w piknometrze automatycznym;
- skład granulometryczny metodą dyfrakcji laserowej,
- ekspansję zapraw (wywołaną reakcją alkaliczno-krzemionkową) wg metody przyspieszonej ASTM C1260 *Stan-*

ard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method), z wykorzystaniem reaktywnego piasku.

Właściwości fizyczne badanych cementów przedstawiono w tabeli 3, a **skład granulometryczny** na rysunku 1. Cementy CEM II/C (S-LL) charakteryzują się znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą niż cement referencyjny. Należy to wiązać z zawartością mielonego wapienia, co w bezpośredni sposób przekłada się na wodoządną cementu (większe zapotrzebowanie na wodę do uzyskania konsystencji normowej w porównaniu z cementem referencyjnym).

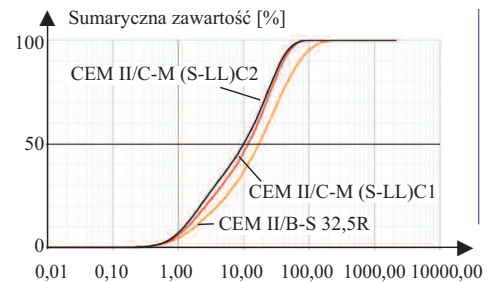
Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów CEM II/C-M (S-LL) zaprezentowano w tabeli 4. Dokonano klasyfikacji cementu ze względu na wytrzymałość wczesną (2-dniową) oraz normową (28-dniową), zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1.

Analizowane cementy C1 i C2 spełniły kryterium wytrzymałości wczesnej (≥ 20 MPa) i normowej w przypadku klasy 42,5R oraz 52,5N. War-

Tabela 3. Właściwości fizyczne badanych cementów

Table 3. Physical properties of tested cements

Cement	Gęstość [g/cm ³]	Woda do konsystencji normowej [%]	Początek czasu wiązania [min]	Koniec czasu wiązania [min]	Staość objętości [mm]
C1	3,04	30,0	230	285	1,0
C2	3,06	29,8	200	295	0,5
REF	3,03	25,8	240	290	0,4



Rys. 1. Skład granulometryczny badanych cementów (krzywa sumaryczna)

Fig. 1. Particle size distribution of tested cements (summary curve)

Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw cementowych

Table 4. Compressive strength of tested standard mortars

Cement	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]					
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni	56 dni	90 dni
C1	11,0	21,1	38,6	59,5	64,0	70,2
C2	12,3	23,4	41,4	58,2	63,2	65,5
REF	8,8	19,0	34,0	51,8	59,9	62,9

to zaznaczyć, że znaczny przyrost wytrzymałości obserwuje się w późniejszym okresie dojrzewania, tj. do 90 dni, co jest efektem synergicznego oddziaływania zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego i zmielonego wapienia.

Istotny wpływ na rozwój wytrzymałości, szczególnie we wczesnym okresie, mają warunki dojrzewania, głównie temperatura otoczenia. Przeanalizowano wpływ temperatury, zarówno obniżonej (8°C), jak i podwyższonej (38°C) na tempo narastania wytrzymałości. Zwiększenie temperatury dojrzewania z 20 do 38°C spowodowało, w przypadku analizowanych cementów C1 i C2, przyrost wytrzymałości na ściskanie po jednym dniu o ok. 100% oraz o ok. 20% po siedmiu dniach dojrzewania. Wytrzymałość po 28 dniach dojrzewania w 38°C jest na poziomie wytrzymałości oznaczonej w temperaturze 20°C ($\pm 2\%$). Obniżenie temperatury do 8°C skutkowało zmniejszeniem wytrzymałości cementów C1 i C2

po jednym dniu dojrzewania o 10 MPa, natomiast po 7 dniach o blisko 15 MPa. Po 28 dniach obserwuje się również zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie o ok. 30% w porównaniu z wytrzymałością oznaczoną w temperaturze 20°C. Podobne zależności uzyskano w przypadku cementu portlandzkiego CEM II/B-S 32,5R (referencyjny).

Kolejnym badaniem było **oznaczenie podatności cementów na reakcję alkalia – krzemionka** metodą przyspieszoną. Oddziaływanie cementu C1, zawierającego ok. 10% mielonego wapienia, na ograniczenie reakcji alkalia – krzemionka było na zbliżonym poziomie do cementu referencyjnego CEM II/B-S 32,5R. Zwiększenie udziału wapienia w składzie cementu do ok. 20% (cement C2) spowodowało zwiększoną ekspansję zaprawy w porównaniu z cementem referencyjnym. Należy jednak podkreślić, że podatność cementów CEM II/C (S-LL) na reakcję ASR, mierzona przez ekspansję zaprawy, jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w przypadku cementu portlandzkiego CEM I 42,5R.

Beton z cementem CEM II/C-M (S-LL)

W celu określenia możliwości zastosowania cementów CEM II/C-M (S-LL) w budownictwie zaprojektowano betony o różnym przeznaczeniu, zdefiniowanym przez klasę ekspozycji, a mianowicie beton narażony na korozję spowodowaną karbonatyzacją (XC4) oraz beton mrozoodporny (XF3). Receptury zaprojektowanych mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 5. Przeprowadzono badanie **wytrzymałości na ściskanie** wykonanych betonów wg PN-EN 12390-1

Tabela 5. Receptury betonu
Table 5. Concrete recipes

Składniki	Receptura R1 (XC4)	Receptura R2 (XF3)
Cement [kg/m ³]	320	
Woda [kg/m ³]	176	160
Piasek 0 – 2 mm [%]	30	
Żwir 2 – 8 mm [%]	15	
Żwir 8 – 16 mm [%]	25	
Żwir 16 – 32 mm [%]	30	
Zawartość powietrza [%]	< 2,0	4,0 ÷ 6,0
w/c	0,55	0,50

Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań. Oznaczenie wykonano po 1, 2, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania w wodzie o temperaturze 20 ± 2°C. W przypadku betonów wykonanych wg receptury R2 zbadano:

- **odporność na działanie mrozu** wg PN-B-06265 *Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność – Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016* (dla założonego stopnia mrozoodporności F200), po 28 dniach dojrzewania w wodzie (temperatura 20 ± 2°C);
- **strukturę napowietżenia** wg PN-EN 480-11 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Metody badań – Część 11: Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie*;

oraz dodatkowo:

- **głębokość penetracji wody pod ciśnieniem** wg PN-EN 12390-8 *Badania betonu – Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem* w przypadku betonu pielęgnowanego 28 i 56 dni w wodzie o temperaturze 20 ± 2°C;

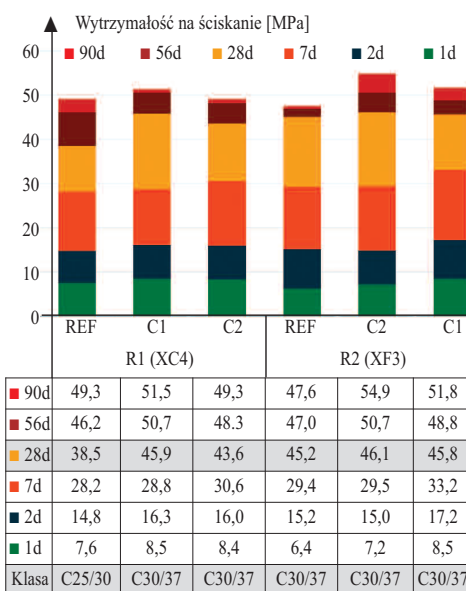
- **odporność betonu na przenikanie jonów chlorkowych** wg ASTM C 1202 *Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration* po 28 i 56 dniach dojrzewania w wodzie o temperaturze 20 ± 2°C.

Właściwości mieszanki betonowej zestawiono w tabeli 6. **Konsystencję mieszanek betonowych**, określoną metodą opadu stożka, sklasyfikowano jako S3 w przypadku mieszanek R1 oraz S4 w przypadku mieszanek R2 (konieczne było dozowanie superplastyfikatora). **Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie** betonów przedstawiono na rysunku 2. Określono także klasę betonu, stosując kryteria oceny wyników średnich dla produkcji początkowej, tj. $f_{cm} \geq (f_{ck} + 4)$ MPa, gdzie: f_{cm} – średnia wytrzymałość betonu na ściskanie; f_{ck} – charakterystyczna wytrzymałość betonu na ściskanie.

Oznaczona na podstawie średniej wytrzymałości na ściskanie klasa wytrzymałości betonów, wykonanych wg receptury R1, spełnia wymaganie minimalnej klasy wytrzymałości przy założonej klasie ekspozycji betonu. Natomiast należy podkreślić, że zbyt mała

Tabela 6. Właściwości mieszanki betonowej
Table 6. Fresh concrete properties

Receptura betonu (cement)	Zawartość cementu [kg/m ³]	Współczynnik w/c	Zawartość powietrza [%]	Opad stożka [mm]
R1 (XC4) REF			1,3	110
R1 (XC4) C1	320	0,55	1,5	150
R1 (XC4) C2			1,2	140
R2 (XF3) REF			6,0	210
R2 (XF3) C1	320	0,50	6,0	190
R2 (XF3) C2			5,0	170



Rys. 2. Wytrzymałość betonu na ściskanie
Fig. 2. Compressive strength of concrete

jest wytrzymałość betonu z cementu referencyjnego i dlatego można go sklasyfikować jako C25/30, co jest poniżej wartości granicznej wg PN-EN 206 w przypadku klasy ekspozycji XC4 (C30/37). Średnia wytrzymałość na ściskanie betonów wykonanych wg receptury R2 pozwala na sklasyfikowanie ich jako C30/37, co odpowiada wymaganiom w przypadku klasy ekspozycji XF3.

Zgodnie z założoną klasą ekspozycji, beton wykonany wg receptury R2 (XF3) poddano **ocenę mrozoodporności** F200 metodą zwykłą (tabela 7). Dodatkowo, w celu weryfikacji uzyskanych wyników badania mrozoodporności, przeanalizowano charakterystykę i strukturę napowietżenia (tabela 8). Po 28 dniach dojrzewania beton R2 spełnił kryterium kategorii F200 we wszystkich analizowanych układach spoiwowych, niemniej jednak różnice były bardzo duże (spadek wytrzymało-

Tabela 7. Mrozoodporność F200 betonu wg receptury R2

Table 7. Freeze-thaw resistance (F200) of concrete acc. to R2 recipe

Receptura betonu (cement)	Mrozoodporność wg PN-B-06265 F200	
	ubytek masy Δm	spadek wytrzymałości ΔF
Kryterium oceny	$\leq 5\%$	$\leq 20\%$
R2 (XF3) REF	0,0%	9,3%
R2 (XF3) C1	-0,8%	16,8%
R2 (XF3) C2	0%	1%

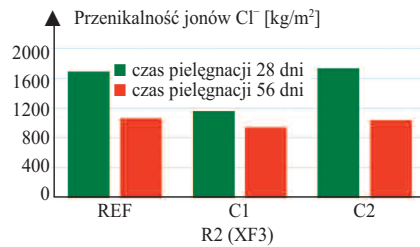
Tabela 8. Struktura napowietrzenia betonu wg receptury R2

Table 8. Air void characteristics in hardened concrete acc. to R2 recipe

Receptura betonu (cement)	Rozkład i zawartość porów		
	L [mm]	A ₃₀₀ [%]	A _{całkowite} [%]
Kryterium oceny	$\leq 0,200$	$\geq 1,5$	≥ 4
R2 (XF3) REF	0,276	1,30	4,80
R2 (XF3) C1	0,235	1,50	5,10
R2 (XF3) C2	0,180	1,80	5,10

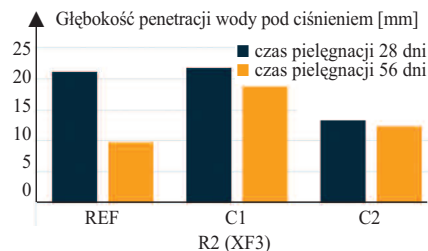
ści ΔF betonu R2 z cementem C1 przekraczał 16%, podczas gdy w przypadku betonu z cementem C2 wynosił zaledwie 1%.

Spostrzeżenia dotyczące mrozoodporności badanych betonów można potwierdzić na podstawie analizy charakterystyki napowietrzenia przedstawionej w tabeli 8. Kryterium rozmieszczenia porów w stwardniałym betonie $L \leq 0,200$ mm spełnił jedynie beton wykonany wg receptury R2 z cementem C2. Zastanawiająca jest niewielka zawartość porów o średnicy $\leq 300 \mu m$. W betonie z cementem referencyjnym kryterium nie zostało spełnione. Może to wskazywać na nieprawidłowe napowietrzenie betonu i być przyczyną znacznych różnic w ocenie mrozoodporności. W przypadku betonu wykonanego wg receptury R2 przeanalizowano również **trwałość betonu w środowisku agresywnym** pod kątem oceny szczelności matrycy cementowej. Wyniki odporności na przenikanie jonów chlorkowych przedstawiono na rysunku 3, a głębokości penetracji wody pod ciśnieniem na rysunku 4. Wyniki badań trwałości wykazały, że betony z cementami C1 i C2 charakteryzują się zbliżonymi właściwościami jak beton z cementem referencyjnym CEM II/B-S 32,5R. Należy zaznaczyć, że przy du-



Rys. 3. Przenikalność jonów chlorkowych przez beton wg receptury R2

Fig. 3. Chloride ions permeability of concrete acc. to R2 recipe



Rys. 4. Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem w betonie wg receptury R2

Fig. 4. Depth of penetration of water under pressure of concrete acc. to R2 recipe

żej zawartości nieklinkierowych składników głównych w cemencie, największy wpływ na trwałość betonu mają rodzaj i długość okresu pielęgnacji. Korzystny efekt wydłużonego okresu dojrzewania zaobserwowano w przypadku przepuszczalności jonów chlorkowych oraz głębokości penetracji wody pod ciśnieniem, szczególnie w przypadku betonu z cementu C2.

Podsumowanie

Na podstawie zrealizowanego programu badawczego stwierdzono, że stosowanie wieloskładnikowych cementów portlandzkich może przynieść realne korzyści w pewnych obszarach zastosowania. Korzystny jest m.in. wpływ składu cementów żużlowo-wapiennych (S-LL) na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych. Uzyskanie klasy wytrzymałości $\geq 42,5N$ tych cementów wymaga osobnego przemianu poszczególnych składników. Ponadto ocena trwałości zapraw i betonów z cementów CEM II/C-M (S-LL) wskazuje na synergistyczne oddziaływanie układu żużel wielkopiecowy – mielony wapień w porównaniu z właściwościami kompozytów cementowych zawierających tylko jeden składnik nieklinkierowy.

Z punktu widzenia agresywnego oddziaływania zewnętrznego, szczególnie

istotne wydaje się zwiększenie szczelności matrycy cementowej, co jednoznacznie wpływa na poprawę odporności na przenikanie jonów chlorkowych czy głębokość penetracji wody pod ciśnieniem. Dokładniejszych badań wymaga mrozoodporność betonów, a co za tym idzie możliwość właściwego kształtowania napowietrzenia mieszanki betonowej i betonu stwardniałego. Niemniej jednak można uznać, że **cementy zawierające granulowany żużel wielkopiecowy i wapień mogą stanowić alternatywę dla cementów żużlowych w przypadku ograniczonej dostępności żużla.**

Literatura

- [1] Giergiczyński Zbigniew, A. M. Piechówka. 2011. „Wapień głównym składnikiem cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M”. *Budownictwo Technologie Architektura* 2: 72 – 76.
- [2] Hauer B., Ch. Mueller., K. Severins. 2010. „New findings concerning the performance of cements containing limestone, granulated blastfurnace slag and fly ash as main constituents”. *Cement International. Part 1 – 3*: 80 – 86; Part 2 – 4: 83 – 93.
- [3] Hawkins P., P. Tennis, R. Detwiler. 1996. *The use of limestone in Portland cement a state of the art review*. Portland Cement Association.
- [4] Matschei T., F. P. Glasser. 2006. *Role of ground limestone in cement hydration a review with new data*. Proceedings of Nanocem Workshop on Limestone in Cement, Copenhagen, April.
- [5] Matschei T., B. Lothenbach., F. P. Glasser. 2007. „The role of calcium carbonate in cement hydration”. *Cement and Concrete Research* 37: 551 – 558.
- [6] PN-EN 197-1:2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [7] prEN 197-5: 2020 Cement – Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and composite cement CEM VI.
- [8] Schneider M., M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio. 2011. „Sustainable cement production – present and future”. *Cement and Concrete Research* 41: 642 – 650.
- [9] Voglis N., G. Kakali, E. Chaniotaki, S. Tsvivilis. 2005. „Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements”. *Cement and Concrete Composites* 27: 191 – 196.

Przyjęto do druku: 21.09.2020 r.

GÓRAŹDŹE
HEIDELBERGCEMENT Group

www.gorazdze.pl