

Magdalena PIECHÓWKA*

Politechnika Wrocławska

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU Z DODATKIEM KAMIENIA WAPIENNEGO

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie wpływu dodatku mielonego kamienia wapiennego na podstawowe właściwości cementu. Oznaczono wpływ dodatku na właściwości reologiczne przez określenie poziomu konsystencji zaprawy, za pomocą stolika rozptyłu oraz penetrometru. Na podstawie krzywych płynięcia zaczynów cementowych wyznaczono dynamiczną granicę płynięcia τ_y i lepkość plastyczną η_{pl} . Wpływ na wytrzymałość na ściskanie określono na zaprawach normowych.

Badania wykazały, że wzrost zawartości kamienia wapiennego w składzie cementu powoduje spadek wytrzymałości, wydłużenie czasu wiązania, zmniejszenie granicy płynięcia oraz wzrost lepkości plastycznej.

PROPERTIES OF CEMENT WITH ADDITION OF LIESTONE

Summary. This paper represents the results of researches by presenting the influence of addition of limestone ground on basic properties of cement. The influence of addition is qualified through the rheological properties described due to the level of consistency mortar of cement using the table the flowing and penetrometer. On the basis of the flow curves of cement pastes are defined the dynamic yield value and the plastic viscosity. Influence of compressive strength is defined on mortar.

The researches exhibits that the growth of content of limestone in composition of cement causes the fall of strength, elongates the time of binder, decreases the yield value and increases of plastic viscosity.

1. Wprowadzenie

Beton jest materiałem powszechnie stosowanym do budowy większości budynków i infrastruktury na całym świecie. Ze względu na swoją stosunkowo atrakcyjną cenę, łatwość dostępu, możliwość ciągłego ulepszania i korygowania niedoskonałości jest materiałem najpowszechniej używanym w budownictwie [5].

* Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny, prof. Politechniki Śląskiej.

Współczesny beton jest kompozytem wieloskładnikowym, zawierającym coraz więcej dodatków mineralnych, domieszek chemicznych, włókien i mikrowłókien [1], a dzięki temu potrafi najlepiej odpowiedzieć na wymagania konstrukcyjne. Jednakże produkcja klinkieru w znacznym stopniu oddziałuje na środowisko. Emisja CO₂ szacowana jest na 800÷1000 kg/tonę klinkieru [12]. Normy Unii Europejskiej dotyczące emisji gazów są bardzo restrykcyjne, w związku z czym należałoby ograniczyć produkcję cementu portlandzkiego CEM I, jako produktu najbardziej energo- i surowcochłonnego. W produkcji cementu ograniczenie emisji na tonę wyprodukowanego materiału można osiągnąć przez przemiał klinkieru z dodatkami mineralnymi, m.in. kamieniem wapiennym.

Obecnie zauważa się coraz powszechniejsze, szczególnie w krajach Europy Zachodniej, stosowanie cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A,B-LL(L). Wielu autorów publikacji naukowych w swych badaniach w miejsce części klinkieru portlandzkiego stosuje kamień wapienny, którego ziarna spełniają rolę mikrowypełniaczy, tworząc bardziej zwartą strukturę betonów [6]. Cementy wapienne charakteryzują się lepszymi właściwościami, takimi jak: niższa wodożądność, lepsza urabialność oraz podwyższona trwałość [7, 8, 10]. Wpływ kamienia wapiennego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych zależy od parametrów mieszanki, szczególnie od współczynnika wodno-cementowego, oraz od ilości dodanego dodatku w składzie cementu. Należy zaznaczyć, że zgodnie z obowiązującą normą [18] maksymalny dodatek kamienia wapiennego może wynosić 35%. Badania właściwości reologicznych zaczynów cementowych-wapiennych wykazują znaczny wzrost lepkości plastycznej i spadek granicy płynięcia w porównaniu z cementami czystymi [4, 9, 11]. Właściwości cementów wapiennych zależą także od powierzchni właściwej cementu i mielonego kamienia wapiennego oraz składu chemicznego i mineralnego klinkieru portlandzkiego [2, 3].

Rozpatrując właściwości kompozytów cementowych w aspekcie urabialności, można stwierdzić, że zachowują się one pod obciążeniem jak lepkoplastyczne ciało Bingham'a, którego model reologiczny przedstawia poniższe równanie (1):

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

gdzie: τ (Pa) - naprężenie styczne przy prędkości ścinania $\dot{\gamma}$ (1/s), τ_0 (Pa) - granica płynięcia, η_{pl} (Pa·s) - lepkość plastyczna.

Celem niniejszej pracy jest poznanie wpływu dodatku mielonego kamienia wapiennego na kształtowanie się właściwości cementu portlandzkiego wapiennego

oraz cementu portlandzkiego wieloskładnikowego z dodatkami mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, popiołu lotnego wapiennego oraz krzemionkowego. W prezentowanej pracy przedstawiono wstępne wyniki badań wpływu mielonego kamienia wapiennego na właściwości fizyczne i mechaniczne normowych zapraw cementowych oraz właściwości reologiczne zaczynów cementowych o zmiennej zawartości dodatku zmielonego kamienia wapiennego (10%÷50% LL). Celem tych analiz jest zbadanie wpływu kamienia wapiennego na właściwości cementu oraz wykazanie korzystnego wpływu dodatku.

2. Badania

2.1. Materiały

W prowadzonych badaniach wykorzystano cement portlandzki CEM I 52,5R oraz zmielony kamień wapienny. Skład chemiczny użytych materiałów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Skład chemicznych użytych materiałów

SKŁADNIK	CEM I 52,5R [%]	kamień wapienny LL [%]
strata prażenia	3,3	40,71
części nierozpuszczalne	0,6	nie oznaczono
SiO ₂	20,1	1,96
Al ₂ O ₃	4,7	0,24
Fe ₂ O ₃	2,8	0,36
CaO	63,7	55,88
MgO	1,3	0,43
SO ₃	2,7	0,02
Na ₂ O	0,1	nie oznaczono
K ₂ O	0,8	nie oznaczono
Cl ⁻	0,05	nie oznaczono

Ze składników zamieszczonych w tabeli 1 przygotowano cementy o zmiennej zawartości kamienia wapiennego, przez homogenizację składników w mikserze laboratoryjnym. W nazwie próbek symbol cyfrowy oznacza procentową zawartość

dotatku w składzie cementu. W badaniach stosowano mielony kamień wapienny o powierzchni właściwej wg Blaine'a, wynoszącej $3540 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2.2. Metodyka badań

Badania właściwości mechanicznych wykonano na czterech cementach: CEM I, CEM I + 10% LL, CEM I + 25% LL oraz CEM I + 50% LL. Wodożądność i czas wiązania cementu oznaczono zgodnie z normą [16], powierzchnię właściwą cementu oznaczono metodą Blaine'a, zgodnie z [17]. Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na zaprawach, wg [15] po 2, 7 i 28 dniach.

Pomiar wpływu zmielonego kamienia wapiennego na właściwości reologiczne wykonano na zaprawach normowych, przez określenie poziomu konsystencji świeżej zaprawy za pomocą stolika rozptyłu [13] oraz za pomocą penetrometru [14].

Wpływ kamienia wapiennego na właściwości reologiczne zaczynów cementowych z różną zawartością kamienia wapiennego określono na podstawie krzywych płynięcia. Z powodu niewielkich pętli histerezy wykresy krzywych płynięcia ograniczono do krzywych płynięcia opadających, z których wyznaczono binghamowskie parametry reologiczne, tj. granicę płynięcia τ_y i lepkość plastyczną η_{pl} . Pomiary wykonano na wiskozymetrze rotacyjnym typu RV-2 2-50 Hz o cylindrach współosiowych. Użyto cylinder S/S1 oraz stopień przełożenia przekładni I/a. Wszystkie próbki badanych zaczynów przygotowano w ten sam sposób, zachowując jednakową kolejność dodawanych składników [(cement + mielony kamień wapienny) + woda (w/s = 0,38)], intensywność i czas mieszania, temperaturę ($21 \pm 2^\circ\text{C}$), czas kontaktu cementu z wodą do rozpoczęcia pomiarów, minutę ścinania przy najwyższej prędkości oraz minutę bez ścinania. Następnie wykonano pomiary w całym zakresie prędkości ścinania.

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Właściwości fizyczne cementów

Wyniki pomiarów gęstości, powierzchni właściwej, wodożądności i czasu wiązania trzech składów o różnej procentowej zawartości mielonego kamienia wapiennego LL przedstawia tabela 2.

Jak wynika z tabeli 2, wraz ze wzrostem zawartości mielonego kamienia wapiennego LL gęstość, powierzchnia właściwa oraz wodożądność maleją. Początek

wiązania zaczynu cementowego nieznacznie się wydłuża wraz ze wzrostem ilości dodawanego kamienia wapiennego (tabela 2).

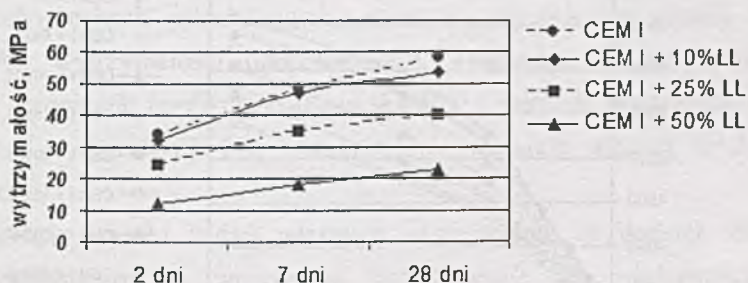
Tabela 2

Właściwości fizyczne cementów

SYMBOL	gęstość	powierzchnia właściwa	wodoządnność	początek wiązania
	[g/cm ³]	[cm ² /g]	[%]	[min]
CEM I	3,11	4540	29,4	150
CEM I + 10% LL	3,05	4480	29,2	140
CEM I + 25% LL	2,96	4390	29,0	170
CEM I + 50% LL	2,91	4350	28,8	195

3.2. Właściwości mechaniczne cementów

Badania wytrzymałości na ściskanie normowych zapraw cementowych określono zgodnie z normą [15] po 2, 7 i 28 dniach. Zmiany wytrzymałości zaczynów cementowych przedstawia rys. 1.



Rys.1. Zależność wytrzymałości f_c od zawartości kamienia wapiennego w cemencie
Fig. 1. The dependence of compressive strength upon content of limestone of cement

Z przebiegu krzywych na rys. 1 wynika, że wzrostowi zawartości kamienia wapiennego w składzie cementu towarzyszy spadek wytrzymałości na ściskanie. Ilość dodatku do 10% niewiele zmniejsza wytrzymałość, natomiast przy większych ilościach (25% i 50% LL) spadek wytrzymałości jest znaczny.

3.3. Właściwości reologiczne zaczynów i zapraw

Tabela 3 przedstawia wyniki badań rozplywu na stoliku potrząsalnym i głębokość penetracji.

Wyniki badań wykazują, że dodatek kamienia wapiennego powoduje wzrost wartości rozplywu w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I 52,5R, natomiast

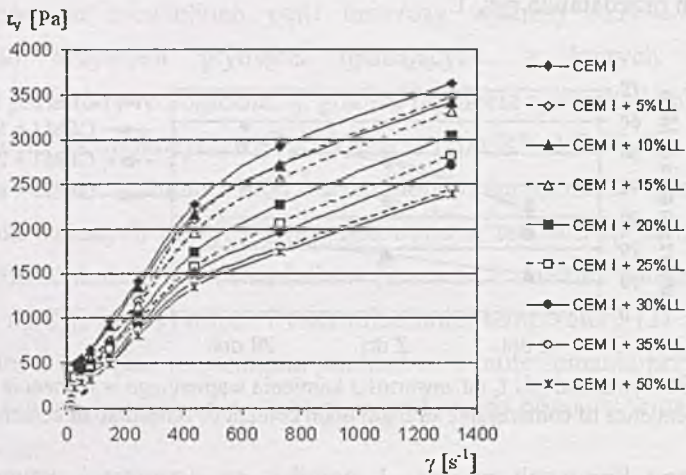
wartość penetracji wgłębnika maleje wraz ze wzrostem zawartości dodatku, spadek ten jest stosunkowo niewielki.

Tabela 3

Wpływ dodatku kamienia na rozplyw na stoliku potrząsalnym i głębokość penetracji

SYMBOL	głębokość penetracji wgłębnika	rozplyw
	[mm]	[mm]
CEM I	32	150
CEM I + 10% LL	31	190
CEM I + 25% LL	28	190
CEM I + 50% LL	26	195

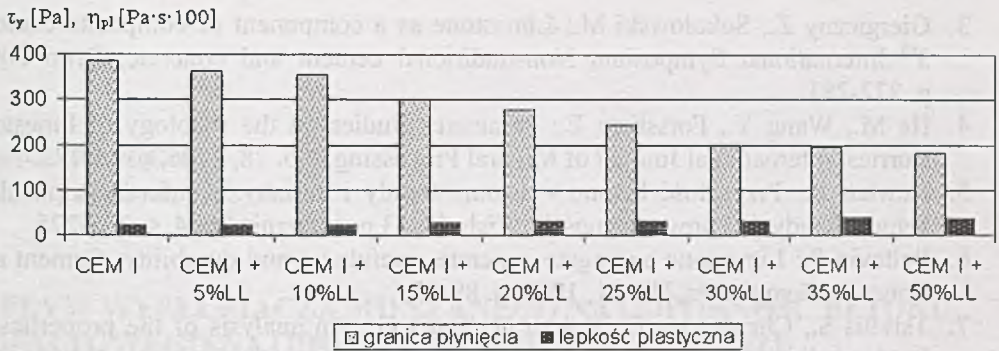
Z porównania krzywych płynięcia (opadających) wynika, że im większa jest zawartość mielonego kamienia wapiennego w składzie cementu, tym wpływ dodatku jest korzystniejszy (rys. 2).



Rys. 2. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych (opadające) z różnym procentowym dodatkiem kamienia wapiennego

Fig. 2. Descending flow curves of the cement pastes with different proportion addition of limestone

Z wyznaczonych granic płynięcia τ_y i lepkości plastycznej η_{pl} (rys. 3) wynika, że wzrostowi zawartości kamienia wapiennego w cemencie towarzyszy zmniejszenie się granicy płynięcia, a spadek ten jest dwukrotnie większy przy 50% dodatku mielonego kamienia do składu cementu. Zawartość kamienia wapiennego w składzie cementu ma także wpływ na lepkość plastyczną, która rośnie wraz ze wzrostem jego zawartości, wpływając na urabialność matrycy cementowej.



Rys. 3. Granice płynięcia τ_y i lepkość plastyczna η_{pl} zaczynów cementowych z różną zawartością zmielonego kamienia wapiennego

Fig. 3. Yield value and plastic viscosity of cement pastes with different content of limestone

4. Podsumowanie

Stosowanie dodatków mineralnych w składzie cementu (betonu) stało się powszechną praktyką technologiczną. Umożliwia to uzyskanie cementów (betonów) o pożądanym cechach jakościowych, m.in. o odpowiednim czasie wiązania i urabialności, wytrzymałości oraz trwałości. Tendencja do zwiększania ilości dodatków w cementach implikuje badanie składów z większą zawartością dodatków niż podano w normie [18]. Nie bez znaczenia są także aspekty środowiskowe i ekonomiczne.

Podsumowując wyniki badań własnych, stwierdzono, że dodatek zmielonego kamienia wapiennego ma wpływ na kształtowanie się właściwości fizyko-mechanicznych i reologicznych matryc cementowych. Stwierdzono, że zwiększenie ilości kamienia wapiennego wpływa na obniżenie się wytrzymałości, granicy płynięcia i wartości penetracji węgelnika oraz powoduje wzrost lepkości plastycznej i wartości rozplywu. Wielkość obserwowanych zmian zależy przede wszystkim od ilości wprowadzonego dodatku mielonego kamienia wapiennego.

BIBLIOGRAFIA

1. Aitcin P.C.: Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, No. 30, 2000, p. 1349-1359.
2. Esping O.: Effect of limestone filler BET(H₂O) – area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. Cement and Concrete Research, No. 38, 2008, p. 938-944.

3. Giergiczny Z., Sokołowski M.: Limestone as a component of composite cement. 3rd International Symposium Non-traditional cement and concrete, Brno 2008, p. 272-281.
4. He M., Wang Y., Forssberg E.: Parameter studies on the rheology of limestone slurries. International Journal of Mineral Processing, No. 78, 2006, p. 63-77.
5. Hewlett P.: Przyszłość betonu – istotne trendy i zmiany. Konferencja pt. „Dni betonu. Tradycja i nowoczesność”, Wisła 11-13 października 2004, s. 255-275.
6. Poitevin P.: Limestone aggregate concrete, usefulness and durability. Cement and Concrete Composites, No. 21, 1999, p. 89-97.
7. Tsivilis S., Chaniotakis E., Kakali G., Batis G.: An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete. Cement and Concrete Composites, No. 24, 2002, p. 371-378.
8. Tsivilis S., Voglis N., Photou J.: A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. Cement and Concrete Composites, No. 21, 1999, p. 107-116.
9. Vikan H., Justnes H.: Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone. Cement and Concrete Research, No. 37, 2007, p. 1512-1517.
10. Vuk T., Tinta V., Gabrovsek R., Kaucic V.: The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. Cement and Concrete Research, No. 31, 2001, p. 135-139.
11. Yahia A., Tanimura M., Shimoyama Y.: Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio. Cement and Concrete Research, No. 35, 2005, p. 532-539.
12. Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC). Dokument Referencyjny dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle cementowo-wapienniczym. Warszawa, styczeń 2004.
13. PN-EN 1015-3. Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplwywu).
14. PN-EN 1015-4. Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą penetrometru).
15. PN-EN 196-1. Metody badania cementu. Część 1: Oznaczenie wytrzymałości.
16. PN-EN 196-3. Metody badania cementu. Część 3: Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości.
17. PN-EN 196-6. Metody badania cementu. Oznaczenie stopnia zmielenia.
18. PN-EN 197-1. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementu powszechnego użytku.

Recenzent: Dr hab. inż. Jacek Gołaszewski