

Piotr Górak

Cemex Polska Sp. z o.o.

Henryk Radelczuk

Cemex Polska Sp. z o.o.

Artur Łagosz

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Rola składnika drugorzędnego w kształtowaniu podstawowych właściwości cementu w aspekcie obniżenia zawartości klinkieru.

The role of minor additional constituent in shaping basic properties of cement in aspect of clinker factor reduction

Streszczenie

Według normy PN-EN 197-1 składnik drugorzędny to specjalnie wybrany materiał nieorganiczny, którego udział w stosunku do sumy wszystkich składników głównych i składników drugorzędnych nie przekracza 5% masy. Kluczowym w tej definicji wydaje się znaczenie frazy „specjalnie wybrany materiał”. Jak pokazuje praktyka, najczęściej w roli dodatku drugorzędnego wybierany jest najbardziej dostępny dla producenta cementu materiał, czyli kamień wapienny. Jako składnik prawie obojętny, w stosunkowo niewielkiej ilości 5%, wpływa on w stopniu ograniczonym na właściwości cementu. Zauważalny jest przede wszystkim efekt zarodnikowania fazy C-S-H, mający wpływ na wytrzymałości wczesne uzyskanych spoiw, jednakże z reguły równoważy on tylko obniżenie zawartości klinkieru w cemencie (mając na uwadze dodatek do cementów z wysoką zawartością klinkieru). Autorzy niniejszego artykułu w ramach realizowanego projektu badawczego sprawdzili wpływ różnych materiałów użytych w roli składnika drugorzędnego w ilości równo 5% masy sumy składników głównych i drugorzędnych, odnosząc uzyskane wyniki do dwóch cementów referencyjnych: zawierającego kamień wapienny w tej samej ilości co pozostałe składniki użyte w roli składnika drugorzędnego i bez żadnego materiału w tej roli. Cementami referencyjnymi i badanymi były cementy wieloskładnikowe CEM V/A (S-V), w których niezmienną była ilość klinkieru cementowego jako udział składnika głównego (40% sumy składników głównych i drugorzędnych) i stała proporcja S/V = 1. W roli materiałów użytych jako składniki drugorzędne użyto: popiołu lotnego wapiennego, pyłu krzemionkowego, pucolan naturalnej, kalcynowanej gliny, zmielonej kredy, jak również mniej typowych składników jak pyły: z recyklingu betonu, recyklingu betonu komórkowego, recyklingu ceramiki czerwonej.

Abstract

According to the PN-EN 197-1 standard, a secondary component is a specially selected inorganic material whose share in relation to the sum of all main and secondary components does not exceed 5% by mass. The key aspect of this definition seems to be the phrase "specially selected material." In practice, the most commonly chosen secondary component is the most readily available material for the cement producer, which is limestone. As an almost inert component, in a relatively small amount of 5%, it has a limited impact on the properties of cement. The most noticeable effect is the nucleation of the C-S-H phase, which influences the early strength of the obtained binders. However, it generally only compensates for the reduction of clinker content in the cement (considering the addition to cements with high clinker content). The authors of this article, as part of a research project, examined the impact of various materials used as secondary components in an amount equal to 5% of the mass of the sum of main and secondary components, comparing the obtained results to two reference cements: one containing limestone in the same amount as the other materials used as secondary components and one without any material in this role. The reference and tested cements were multi-component CEM V/A (S-V) cements, in which the amount of cement clinker as a share of the main component (40% of the sum of main and secondary components) and the constant S/V ratio = 1 remained unchanged. The materials used as secondary components included: limestone fly ash, silica fume, natural pozzolana, calcined clay, ground chalk, as well as less typical components such as dust from recycled concrete, recycled aerated cellular concrete, and recycled clay bricks.

1. Wprowadzenie

Ustanowienie i wprowadzenie pakietu norm europejskich PN-EN 197-1 [1], PN-EN 197-5 [2], PN-EN 197-6 [3] umożliwiło rozwój cementów zawierających znaczny udział szeregu różnych składników głównych nieklinkierowych. Przy produkcji cementów w Polsce bazuje się głównie na wykorzystaniu popiołów lotnych krzemionkowych (V), granulowanych żużli wielkopiecowych (S) oraz kamienia wapiennego (L, LL). Pozostałe składniki główne takie jakie pucolany (Q i P), łupki (T), pyły krzemionkowe (D) czy też nawet popioły wapienne (W) nie były dotąd powszechnie stosowane w naszym kraju ze względu na brak dostępności takich materiałów oraz brak odpowiednich doświadczeń produkcyjnych i aplikacyjnych. W przypadku stosowania pyłów pochodzących z recyklingu betonu (F) producenci cementu poszukują rozwiązań dla takich cementów czego wyrazem są liczne badania naukowe oraz stopniowo pojawiające się rozwiązania produktowe. W analizach potencjalnych zmian składu cementu i obniżania zawartości klinkieru za pomocą składnika drugorzędnego, który według definicji normowej ma być specjalnie wybranym materiałem nieorganicznym, do tej pory nie uwzględniano jakości takiego materiału i ewentualnego pozytywnego wpływu na poprawę niektórych właściwości cementu. Ze względów ekonomicznych oraz praktycznych najczęściej jest stosowany dodatek drugorzędny w postaci kamienia wapiennego, który po pierwsze jest łatwo dostępny w miejscu produkcji cementu, po drugie jest surowcem o bardzo dobrej mielności i dodatkowo nie wykazuje znaczącego negatywnego wpływu na końcowy produkt zapewniając jednocześnie korzyści związane z możliwością obniżenia zawartości klinkieru oraz poprawę niektórych właściwości reologicznych zapraw czy betonów wykonanych na takim cemencie. Należy pamiętać, że zastąpienie 1% klinkieru w cemencie innym składnikiem zmniejsza emisję CO₂ o 7,6kg/Mg cementu, co w perspektywie możliwości normowych w przypadku zastosowania składnika drugorzędnego daje potencjał redukcji prawie 40 kg eqCO₂ na tonę produkcji takiego cementu [4].

Oczywiście można zadać pytanie po co wprowadzać dodatkowy składnik do produkcji cementu jeśli ilość klinkieru można ograniczyć do normowego minimum składnikami głównymi. Dążenie do redukcji emisji w produkcji cementu jest założeniem a priori producentów cementów zwłaszcza w Europie. Jednakże jedną z barier może okazać się brak odpowiedniej ilości dobrych, aktywnych składników pozaklinkierowych, ponieważ ich źródła będą się kurczyć wraz z dalszą kontynuacją procesu dekarbonizacji zwłaszcza energetyki i hutnictwa. Przy krajowej produkcji cementu [5] około 18 mln ton rocznie, obniżenie zawartości klinkieru o 5% generuje zapotrzebowanie na składniki główne o około 1 mln ton. To znaczna ilość, jeśli się spojrzy na kurczący się rynek najbardziej popularnych i stosowanych najczęściej popiołów lotnych krzemionkowych czy żużli wielkopiecowych. Europejska strategia Clean Industrial Deal według kluczowych założeń wesprze procesy dekarbonizacji poprzez odpowiednie instrumenty finansowe oraz mechanizmy rynkowe, jednakże w najbliższych latach możemy się spodziewać znacznej redukcji możliwości użycia surowców zdekarbonizowanych w produkcji cementu. Kierunki poszukiwań innych zamienników wydają się zatem konieczne. Czy możliwe jest uzupełnienie składu cementu o niskiej zawartości klinkieru innym materiałem niż powyższe, zastosowanym w roli składnika drugorzędnego, uzyskując zarazem cement o zbliżonych właściwościach?

Na to pytanie chcieli odpowiedzieć autorzy niniejszego referatu realizując i opisując program badawczy dla cementu CEM V/A (S-V) w którym obniżono zawartość składników głównych nieklinkierowych (V i S) o prawie 5% na rzecz różnych rodzajów składników drugorzędnych charakteryzowanych zarówno jako inertne jak również aktywne o właściwościach przede wszystkim pucolanowych. Udział klinkieru w przygotowanych spoiwach nie ulegał zmianie. Swego rodzaju nowym spojrzeniem było wykorzystanie materiałów pochodzących z recyklingu zarówno ceramiki czerwonej oraz pyłu pochodzącego z przekruszu elementów wykonanych z betonu komórkowego, ale również składnika F zdefiniowanego już w normie EN 197-6 jako pyłu z recyklingu betonu. Cementy do badań uzyskiwano na drodze homogenizacji w homogenizatorze laboratoryjnym przez ustalony czas składników: przygotowanego cementu CEM V/A(S-V) nie zawierającego składnika drugorzędnego, materiału będącego składnikiem drugorzędnym i cementu CEM I, jako czynnika uzupełniającego udział klinkieru do wyjściowego poziomu w cemencie CEM V.

2. Charakterystyka materiałów użytych w roli składników drugorzędnych

Rozważania teoretyczne na temat możliwości modelowania podstawowych właściwości cementu przy wykorzystaniu składnika drugorzędnego o różnych właściwościach i składach chemicznych zmaterializowano poprzez wskazanie takich składników i realizację programu badawczego. Jednym z zasadniczych celów zrealizowanego programu badań było określenie najbardziej efektywnego rozwiązania materiałowego dla cementu charakteryzującego się stosunkowo niską zawartością klinkieru i bazującego na najbardziej popularnych i optymalnych składnikach głównych nieklinkierowych. Jako cement referencyjny użyty do modyfikacji i określenia wpływu dodatku drugorzędnego przyjęto cement wielkoskładnikowy CEM V/A (S-V), w którym granulowany żużel wielkopiecowy S i popiół lotny krzemionkowy V stanowiły łącznie 60% masy składników głównych w proporcjach 50/50, a klinkier cementowy stanowił 40% masy. Wprowadzanie stałej ilości 5% różnych składników drugorzędnych odbywało się wraz z dodatkiem cementu CEM I w ilości gwarantującej uzyskanie cementu CEM V o niezmiennej 40%-owej zawartości klinkieru w sumie mas składników głównych i drugorzędnych. W ten sposób uzyskane cementy wykazały zmniejszoną zawartość S+V na rzecz wprowadzonego składnika drugorzędnego. Procentowa zawartość wszystkich składników obrazująca kompozycję cementów użytych w badaniach przedstawia tablica 1.

Tablica 1. Składy cementów poddanych badaniom.

Cement	Składniki główne i drugorzędne wykonanych cementów (%)			
	Klinkier	S	V	Dodatek
Referencyjny	40,0%	30,0%	30,0%	0,0%
Z dodatkiem drugorzędnym	40,1%	27,5%	27,5%	4,9%

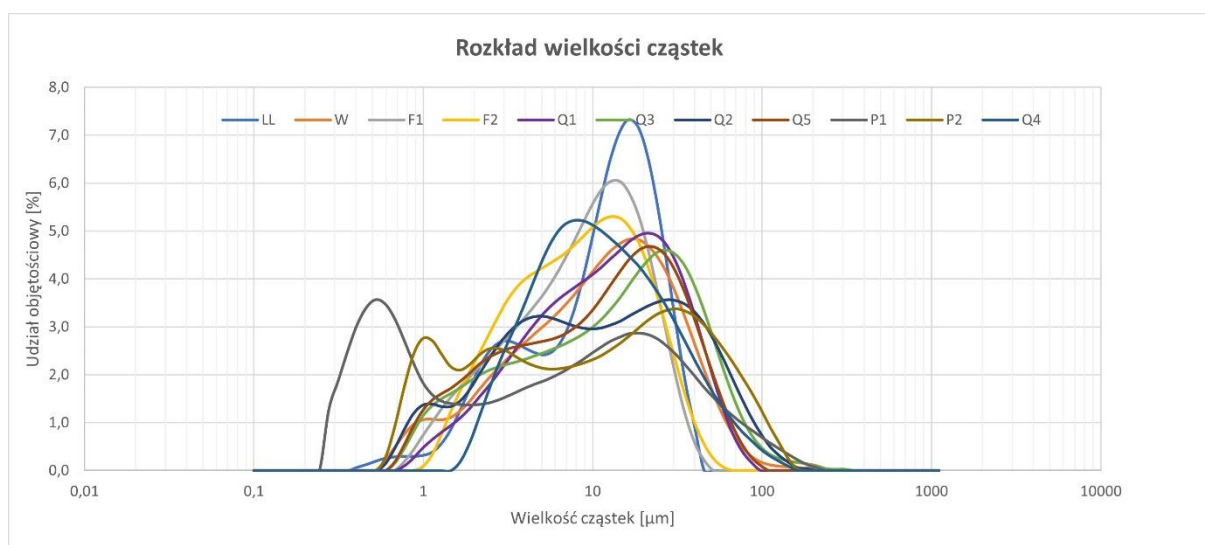
Zastosowane jako składniki drugorzędne dodatki mineralne z grup pucolan podzielono zgodnie z definicją normową na naturalne P, w których znajdowały się odpowiednio pucolany naturalne zidentyfikowane jako tuf wulkaniczny P1 i zeolit P2 oraz naturalne wypalane Q, do których zaliczono kalcynowaną glinę uzyskaną w kalcynatorze Q1 oraz piecu obrotowym Q5, a także odpad z recyklingu ceramiki czerwonej Q2, oferowane na rynku pucolanowe dodatki do betonu - metakaolinit Q3 oraz glinokrzemian Q4.

Gamę zastosowanych dodatków mineralnych pełniących funkcję składnika drugorzędnego uzupełniono o najpopularniejszy obecnie kamień wapienny wykorzystywany do produkcji klinkieru, o zawartości $\text{CaCO}_3 > 90\%$, a także popiół lotny wapienny W i pył krzemionkowy D oraz materiały z recyklingu betonu F1 i betonu komórkowego F2.

Tablica 2. Zestawienie i oznaczenia materiałów użytych do badań.

Oznaczenie składnika drugorzędnego	Materiał
LL	Kamień wapienny
D	Pył krzemionkowy
W	Popiół wapienny
P1	Pucolana naturalna - tuf wulkaniczny
P2	Pucolana naturalna - zeolit
F1	Pył z recyklingu betonu
F2	Pył z recyklingu betonu komórkowego
Q1	Gлина kalcynowana (flash calciner)
Q2	Pył z mielonej odpadowej ceramiki czerwonej
Q3	Metakaolinit
Q4	Glinokrzemian
Q5	Gлина kalcynowana (rotary kiln)

Materiały ziarniste zostały rozdrobnione i zmielone w młynie kulowym. Dla wszystkich przygotowywanych składników określono krzywą rozkładu ziarnowego, którą graficznie zobrazowano na rysunku 1 w oparciu o badanie wykonane na aparacie Malvern Mastersizer 3000, a podstawowe cechy uziarnienia zostały zestawione w tablicy 3.



Rysunek 1. Charakterystyka składu ziarnowego składników drugorzędnych użytych do sporządzenia cementów.

Tablica 3. Podstawowe, charakterystyczne cechy uziarnienia składników drugorzędnych użytych do przygotowania cementów.

Materiał	Umowna wielkość [µm]		
	Dv (10)	Dv (50)	Dv (90)
LL	2,57	12,80	27,40
D	nb	nb	nb
W	2,23	12,30	39,60
P1	0,679	8,45	67,10
P2	1,23	11,40	63,30
F1	2,27	9,75	24,40
F2	2,58	9,15	26,00
Q1	2,95	13,40	40,70
Q2	1,94	11,70	55,50
Q3	2,04	15,10	52,10
Q4	3,8	11,40	41,70
Q5	1,92	12,50	41,70

Materiały użyte w roli składników drugorzędnych poddano ocenie składu chemicznego metodą analityczną zgodnie z normą PN-EN 196-2 [6], a wyniki zestawiono w tablicy 4.

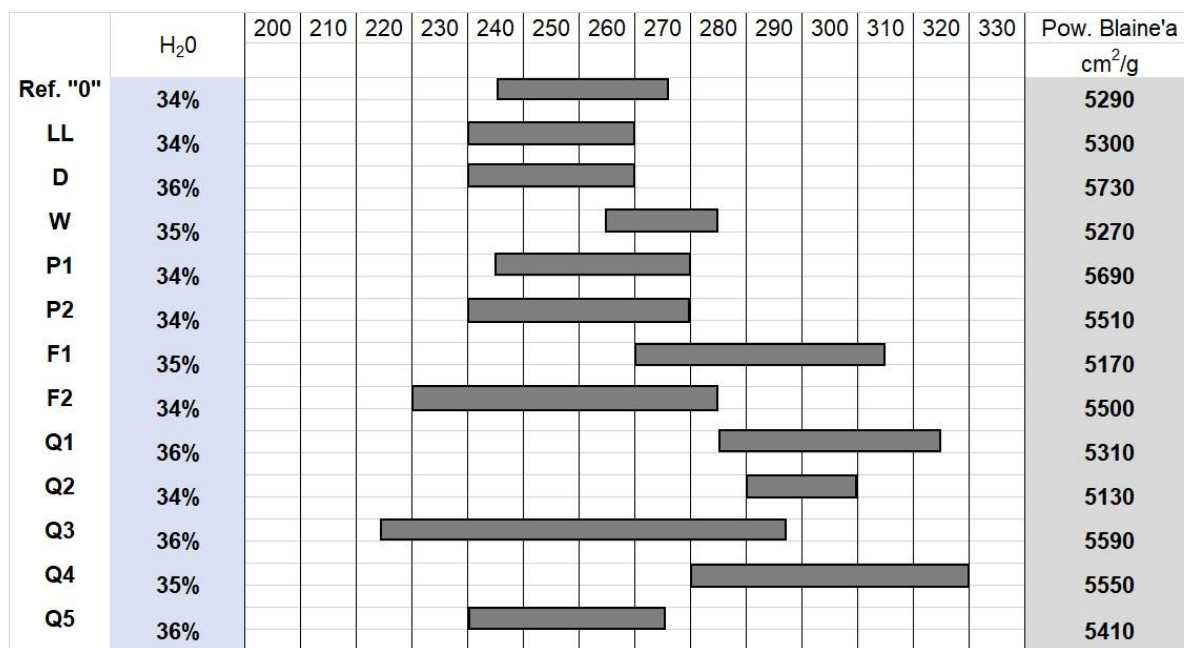
Tablica 4. Wyniki analiz chemicznych materiałów użytych w roli składników drugorzędnych do przygotowania cementów.

Materiał	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
	[% mas.]									
LL	39,01	3,70	0,95	0,35	51,08	0,77	2,68	0,01	0,13	0,007
D	2,40	96,80	0,29	0,00	0,84	0,30	0,00	0,56	0,20	0,001
W	2,90	31,14	23,03	8,13	25,86	1,20	3,23	0,15	0,15	0,010
P1	8,33	45,76	11,97	14,85	4,97	5,25	0,86	2,90	3,60	0,016
P2	10,47	66,00	11,82	1,41	2,33	1,68	0,05	3,06	2,34	0,005
F1	7,58	69,36	5,08	2,25	11,69	1,20	0,69	1,01	0,98	0,040
F2	12,25	48,34	1,43	1,68	26,86	0,00	2,71	0,81	0,32	0,006
Q1	1,73	70,22	19,75	4,31	0,00	1,68	0,48	0,59	0,12	0,001
Q2	1,93	65,04	11,78	4,43	11,19	1,32	1,99	1,85	0,20	0,002
Q3	2,06	53,72	38,03	1,91	1,67	0,12	0,40	0,24	0,10	0,005
Q4	1,40	52,97	35,78	1,39	1,00	0,08	0,55	0,83	0,18	0,001
Q5	1,41	62,87	22,27	4,59	1,96	0,28	0,39	0,23	0,27	0,059

3. Podstawowe właściwości cementów – wyniki badań

Przygotowane cementy, o których mowa w punkcie 2., poddano ocenie podstawowych właściwości w oparciu o procedury znormalizowane, tj. w części norm serii PN-EN 196. Badania obejmowały ocenę następujących cech: powierzchnię właściwą wg Blaine'a, wodożądność w oparciu o zaczyn o normowej konsystencji, czas początku i końca wiązania, a ponadto konsystencję i zmianę konsystencji normowej zaprawy cementowej z użyciem procedury wskazanej w normie EN 1015-3 [7] wykorzystującej stolik rozptyłu oraz wytrzymałość na ściskanie po 2 i 28 dniach twardnienia. Cementy poddano również ocenie ciepła hydratacji, a w odniesieniu do kilku wybranych spoiw przeprowadzono ocenę w zakresie różnic w składzie produktów hydratacji przy zastosowaniu analizy termicznej wybranych stwardniałych zaczynów po 56 dniach hydratacji w temp. 20°C.

Wyniki badań podstawowych/normowych właściwości cementów przedstawiono na rysunkach 2-3.

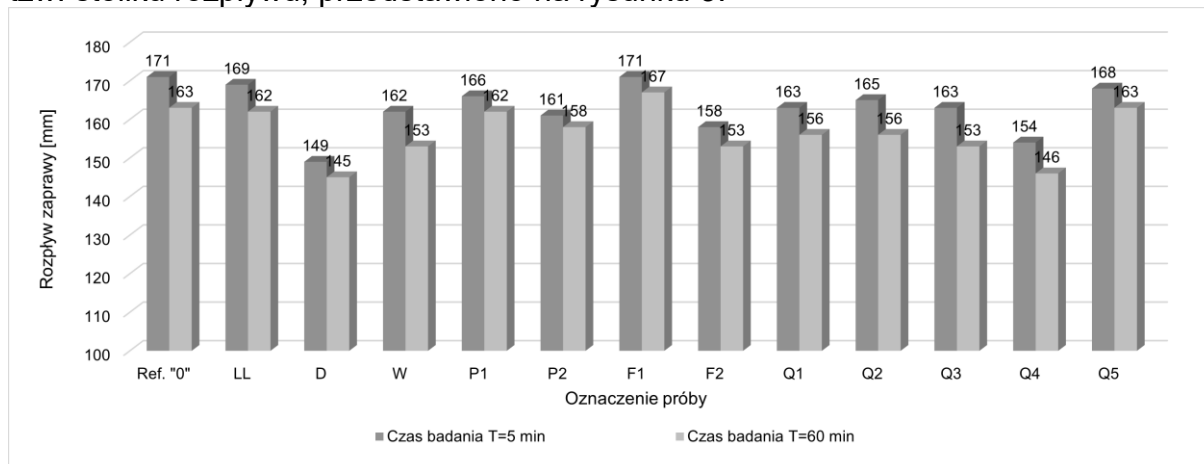


Rysunek 2. Zestawienie podstawowych właściwości przygotowanych do badań cementów CEM V/A(S-V) z różnymi składnikami drugorzędnymi

Zamiana 5% mieszanki 50/50 granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego krzemionkowego na składnik drugorzędny w większości przypadków nie spowodowała zmian w ilości wody niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej badanych cementów. W przypadku części składników, które charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną, jak w przypadku pucolan sztucznych uzyskanych w toku obróbki termicznej minerałów ilastych lub w przypadku pyłu krzemionkowego, odnotowano wzrost wodożądności nawet o 2 punkty procentowe, przy 5% udziale takiego składnika drugorzędnego. Nie stwierdzono jednak w tych przypadkach korelacji między wodożądnością badanych cementów, a ich powierzchnią właściwą badaną na aparacie Blaine'a. Znacznie silniejszy wpływ zaproponowanych składników drugorzędnych na właściwości cementów stwierdzono w przypadku analizy czasów wiązania i tak:

- cementy zawierające glinę kalcynowaną **Q1**, pył z recyklingu ceramiki czerwonej **Q2** oraz glinokrzemian **Q4** wykazały wyraźne opóźnienie początku czasu wiązania w odniesieniu do cementu referencyjnego o około 30 minut; w ich przypadku wydłużony został również czas pomiędzy początkiem i końcem wiązania.
- cementy zawierające pył otrzymany z betonu komórkowego **F2** oraz metakaolin **Q3** wykazały krótszy czas początku wiązania niż cement referencyjny, średnio o kwadrans; w obu tych przypadkach czas pomiędzy początkiem i końcem wiązania wydłużył się w odniesieniu do cementu referencyjnego jednak prawie o 100%.

Właściwości reologiczne cementów, poddane ocenie na zaprawach normowych zgodnie z normą EN 1015-3 po 5 i po 60 minutach od zakończenia mieszania składników, w postaci wyników oznaczeń średnic rozplywu stożków uzyskanych na tzw. stoliku rozplywu, przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Zestawienie wyników ocen konsystencji zapraw normowych wykonanych na cementach z różnymi składnikami drugorzędnymi.

Uzyskane wyniki badań konsystencji cementowych zapraw normowych wskazują, że stosunkowo niewielki udział składnika drugorzędnego jest w stanie istotnie wpłynąć na ich właściwości reologiczne. Należy podkreślić, że żaden ze składników drugorzędnych, zastępując mieszaninę granulowanego żużla i popiołu lotnego krzemionkowego w proporcjach 50/50, nie spowodował uzyskania bardziej ciekłej konsystencji niż w przypadku użycia do sporządzenia zaprawy cementu referencyjnego. Można powiedzieć, że neutralne właściwości w odniesieniu do konsystencji cementowej zaprawy normowej sporządzonej na spoiwie referencyjnym wykazały cementy zawierające LL, F1 i Q5. Neutralny efekt tych dodatków był obserwowany również po 60 minutach. Negatywny wpływ na konsystencję normowych zapraw stwierdzono w przypadku użycia cementów zawierających składniki drugorzędne: D, W, P2, F2, oraz Q4. W ich przypadku odnotowano zmniejszenie rozplywu stożków o 10 mm do nawet 20 mm, co jak na udział składników drugorzędnych w spoiwach wydaje się zmianą istotną, mogącą zostać odnotowaną przez odbiorców cementu podczas ich aplikacji. Największe spadki konsystencji pomiędzy 5 a 60 minutą od zakończenia mieszania składników odnotowano dla serii z popiołem W oraz pucolanami Q2 i Q3.

Badania wytrzymałości na ściskanie sporządzonych cementów przeprowadzono na próbkach zapraw normowych przy stosunku w/c wynoszącym 0,5, zgodnie z procedurą wskazaną w normie PN-EN 196-1. Wyniki badań w postaci wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach i 28 dniach, jako wielkości normowe oraz dodatkowo po 1, 56 i 90 dniach, przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na ściskanie cementów wykonanych z różnymi składnikami drugorzędnymi po różnych okresach twardnienia.

Opis próbki	Wytrzymałość na ściskanie											
	1d [MPa]	% ref.	2d [MPa]	% ref.	7d [MPa]	% ref.	28d [MPa]	% ref.	56d [MPa]	% ref.	90d [MPa]	% ref.
Ref. "0"	5,7		10,1		23,8		48,4		54,5		62,3	
LL	6,5	114%	10,7	▲ 106%	24,5	103%	46,8	▼ 97%	54,6	100%	57,7	93%
D	7,0	123%	10,9	▲ 108%	26,1	110%	49,0	▲ 101%	54,2	99%	59,1	95%
W	7,7	135%	11,5	▲ 114%	25,0	105%	50,2	▲ 104%	56,6	104%	61,6	99%
P1	6,8	119%	11,2	▲ 111%	24,2	102%	46,7	▼ 96%	56,3	103%	59,1	95%
P2	6,6	116%	11,3	▲ 112%	23,1	97%	45,7	▼ 94%	53,6	98%	57,1	92%
F1	6,7	118%	10,5	▲ 104%	22,3	94%	44,5	▼ 92%	55,2	101%	59,6	96%
F2	6,3	111%	10,8	▲ 107%	21,9	92%	45,1	▼ 93%	56,0	103%	59,0	95%
Q1	7,9	139%	12,2	▲ 121%	30,0	126%	44,9	▼ 93%	51,3	94%	55,8	90%
Q2	7,4	130%	11,4	▲ 113%	26,2	110%	44,6	▼ 92%	53,7	99%	57,0	91%
Q3	6,9	121%	11,2	▲ 111%	26,9	113%	45,3	▼ 94%	52,0	95%	55,4	89%
Q4	7,2	126%	11,1	▲ 110%	28,0	118%	42,8	▼ 88%	49,2	90%	53,2	85%
Q5	7,1	125%	11,3	▲ 112%	25,0	105%	45,0	▼ 93%	51,9	95%	55,9	90%

Podstawowa ocena uzyskanych wytrzymałości na ściskanie, zarówno wczesnych dwudniowych jak i normowych 28-dniowych wskazuje, że wszystkie badane cementy można zakwalifikować do klasy wytrzymałości 42,5 o normalnej wytrzymałości wczesnej N, czyli dokładnie tak samo jak cement referencyjny. Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ściskanie cementów ze wszystkimi rodzajami składników drugorzędnych wskazują na wyraźny pozytywny efekt zwiększenia wytrzymałości wczesnej w porównaniu do cementu referencyjnego. W przypadku zastosowania pucolan z grupy Q wytrzymałości dwudniowe cementów z takimi dodatkami były wyższe od cementu referencyjnego od 10% do 21%, w przypadku pucolan P od 16% do 19%, a dla pyłów z recyklingu F od 11% do 18%. Obecność w składzie cementu w roli składnika drugorzędnego kamienia wapiennego, pyłu krzemionkowego oraz popiołu wapiennego spowodowało już minimalne wzrosty wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach w odniesieniu do cementu referencyjnego, tj. odpowiednio o 6%, 8% i 14%. Zmiany wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach twardnienia, jako wartości średnie z uzyskanych wyników pojedynczych, w wartościach bezwzględnych mieściły się w przedziale 0,5 do 1,5 MPa, co nie jest różnicą znaczącą, aczkolwiek zwracającą uwagę. Wyniki wytrzymałości normowej, tj. po 28-dniach twardnienia, niemal we wszystkich przypadkach użycia składnika drugorzędnego wskazują na uzyskiwanie wielkości niższych niż w przypadku cementu referencyjnego. Poziom obniżenia wytrzymałości normowej do pewnego stopnia odzwierciedla udział testowanych składników drugorzędnych w cementach (3-8), i tylko w jednym przypadku, materiału Q4, dochodzi do 12%.

Jedynie użycie pyłu krzemionkowego (D) oraz popiołu lotnego wapiennego (W) pozwoliło przełamać stwierdzony efekt i pozwolić uzyskać średnie wytrzymałości wyższe odpowiednio o 0,5 i 1,5 MPa od wytrzymałości właściwej dla cementu referencyjnego, co z uwagi wielkości różnic należy uznać, że praktycznie nie odnotowano zmian.

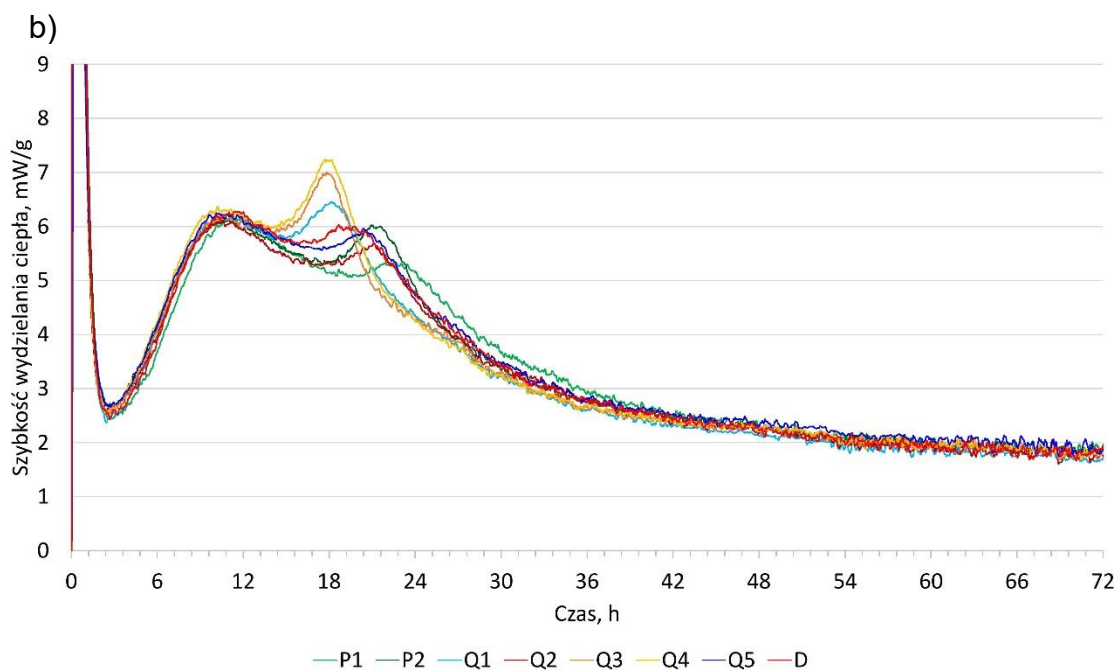
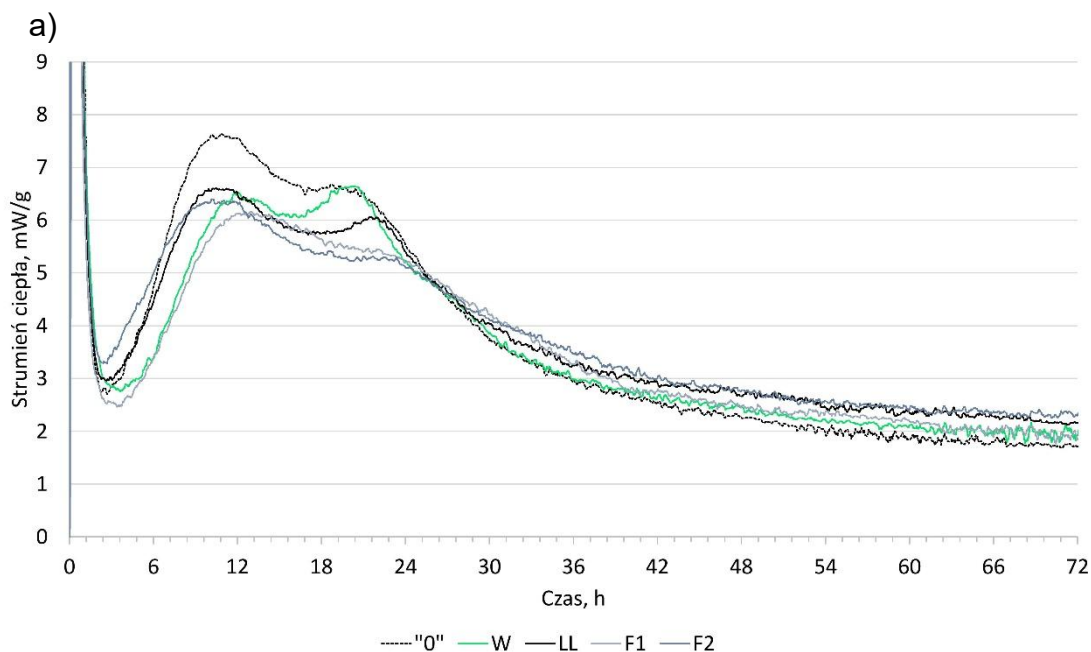
Wyniki badań wytrzymałościowych po długich czasach dojrzewania wykazały, że układ właściwy dla cementu referencyjnego, a zatem bez dodatku składnika drugorzędnego, wykazuje największy potencjał wzrostu wytrzymałości, a tym samym uzyskanie najwyższej wytrzymałości na ściskanie. Niektóre składniki użyte w ilości jedynie 5% masy składników głównych, szczególnie te, oznaczone jako Q, odpowiadały na obniżenia wytrzymałości w stosunku do cementu referencyjnego o 10 % i więcej. Nie podjęto jednak oceny przyczyn wystąpienia tak istotnie niższych wielkości wytrzymałości cementów z tymi składnikami.

4. Wyniki badań dodatkowych oraz dyskusja

Początkowo autorzy przewidywali wykonanie badań podstawowych właściwości bez zagłębiania się w analizy przebiegu procesów hydratacji, czy wpływu użytych materiałów jako składników drugorzędnych na rodzaj produktów hydratacji czy też ewentualnych kwestii trwałości takich cementów. Jednakże uzyskane wyniki okazały się na tyle zróżnicowane, że zdecydowano się na rozszerzeniu zakresu badań.

Wyniki z przeprowadzonych badań mikrokalorymetrycznych, w postaci zestawienia krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji w czasie, zostały przedstawione na rysunku 5. Uzupełnieniem wyników jest zestawienie ilości wydzielonego ciepła w trzech zakresach czasu zaprezentowane w tablicy 5. Można stwierdzić, że rodzaj użytego składnika drugorzędnego ma wpływ na szybkość wydzielania ciepła, zarówno w zakresie czasu trwania okresu indukcji, jak również czasu występowania maksimum trzeciego efektu związanego ze wzrostem szybkości wydzielania ciepła, jak i jego intensywności. Zestawienie krzywych szybkości wydzielania ciepła cementów CEM V zawierających składniki drugorzędne wykazują w każdym przypadku mniejszy strumień wydzielania ciepła związany z właściwą hydratacją głównie alitu, pochodzącego z klinkieru cementowego. Jest to o tyle zaskakujące, że wszystkie przygotowane do badań cementy zawierały tę samą jego ilość – 40% masy składników głównych i drugorzędnych. Cementy zawierające składnik drugorzędny wykazują zbliżony poziom maksimum szybkości wydzielania ciepła właściwy dla drugiego piksu (związanego głównie z hydratacją alitu), jednak różnice pojawiają się głównie w czasie jego występowania. Dużą spójność w trwaniu okresu indukcji oraz czasie i wielkości maksimum wydzielania ciepła charakterystycznym dla drugiego efektu wykazują cementy zawierające składniki scharakteryzowane jako pucolanowe, a zatem P1, P2, D i Q1-5. Składnik W, zatem popiół wapienny, w niewielkim stopniu wydłużył o około godzinę czas wystąpienia maksimum drugiego efektu, czemu towarzyszyło również widoczne wydłużenie okresu indukcji, podczas gdy pył krzemionkowy D wykazał wpływ na skrócenie czasu trwania okresu indukcji, ale bez istotnego wpływu na czas i wielkość maksimum szybkości wydzielania ciepła w drugim piksu.

Składniki drugorzędne w największym stopniu wpłynęły na czas i intensywność wydzielania ciepła tzw. trzeciego maksimum wydzielania ciepła. Najszybciej, bo już po 18 godzinach, maksimum trzeciego efektu obserwowane jest w przypadku użycia pucolan oznaczonych jako Q4 i Q3 (odpowiednio „glinokrzemian” i metakaolinit). Najpóźniej, bo dopiero po około 22 godzinach, efekt ten towarzyszył obecności w cemencie składnika P1, tj. tufu wulkanicznego, ale też P2 i Q2. Efekt ten łączony jest z przyspieszeniem procesu hydratacji glinianu trójwapniowego, którego szybkość reakcji regulowana jest obecnością w fazie ciekłej między innymi poziomem stężenia jonów siarczanowych. Wymienione składniki, dające największe opóźnienie wystąpienia trzeciego maksimum, charakteryzują się największą zawartością alkaliów, głównie potasu. Najmniej intensywne efekty podczas głównego etapu reakcji, widoczne są po zastosowaniu naturalnej pucolany P1 mają przełożenie na najmniejszą ilość wydzielonego ciepła w pierwszej dobie. Pomimo początkowo większej aktywności cementu z Q1 i Q2, generują one najmniejsze ilości ciepła w późniejszym etapie reakcji, co wpłynęło na ich najniższe ciepła hydratacji. Wyraźnie większą aktywnością od ok. 40 godziny aż do końca pomiaru charakteryzuje się cement z Q5. Analizując przebieg krzywych na rysunku 5, pył krzemionkowy (D) wydaje się dawać efekt pośredni między Q1 a Q5. Pomimo niskiego poziomu zastąpienia S+V, różnice wśród dodatków z grupy pucolan po 72 godzinach wydają się istotne, na poziomie ok. 20-30 J/g, co stanowi nawet ponad 10% ciepła wydzielonego w tym czasie. Użycie popiołu wapiennego (W) sprawia, że ciepło hydratacji do 72 godziny nie odbiega znacząco od cementu referencyjnego - różnica wyniosła zaledwie 4%. Zastosowanie materiału oznaczonego jako F2 lub LL skutkowało nawet zwiększeniem ciepła hydratacji, lecz różnice pozostają na tyle niewielkie (2%), że można określić ich wpływ na obojętny w stosunku do zastępowanej mieszaniny S+V.



Rysunek 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji cementów z dodatkiem drugorzędym **a)** w postaci składników wprowadzających wyraźny udział wapnia, w tym cement referencyjny **b)** w postaci pucolan naturalnych i sztucznych, ($w/c = 0,5$).

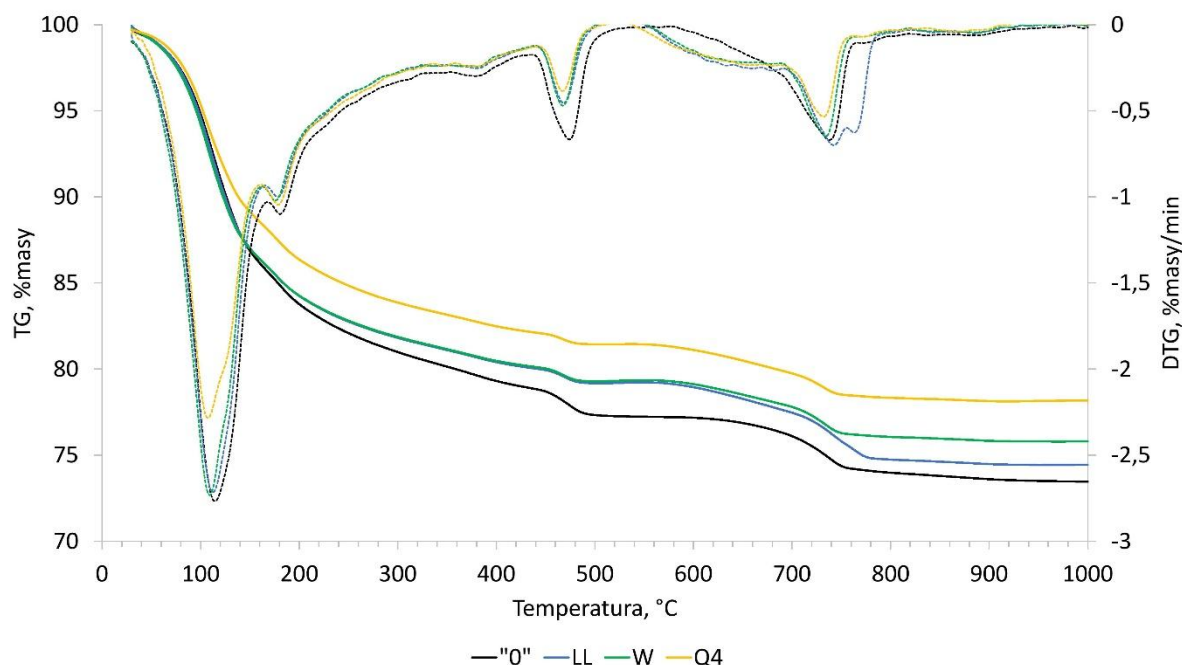
Tablica 6. Zestawienie sumarycznych ilości wydzielonego ciepła w czasie do 72 godzin hydratacji cementów ($w/c = 0,5$).

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Ciepło hydratacji cementu, J/g		
	24 h	41 h	72 h
Ref. "0"	155	215	277
W	138	198	267
LL	143	206	283
Q1	133	184	245
Q2	130	184	247
Q3	134	187	250
Q4	138	190	254
Q5	135	190	257
D	133	188	251
P1	125	184	249
P2	134	188	252
F1	126	191	261
F2	137	203	282

Wybrane cementy, dające korzystne rezultaty pod kątem cech wytrzymałościowych (W, LL), jak również cement referencyjny, poddano hydratacji pod kątem ilościowej oceny w zakresie udziału produktów hydratacji.

Dla porównania, wyniki zestawiono z cementem zawierającym materiał Q4 - dający najmniej korzystny efekt wytrzymałościowy. Na rysunku 6 przedstawiono krzywe TG (linia ciągła) oraz DTG (linia przerywana) uzyskane w efekcie analizy termicznej zaczynów ($w/c = 0,5$) po 56 dniach hydratacji. Wyniki wskazują na niewielkie, w odniesieniu do cementu referencyjnego, różnice w zakresie ubytków masy odnotowane do temp. 200°C w trakcie ogrzewania próbek na bazie cementu z LL lub W, które można powiązać z dehydratacją fazy C-S-H, ettringitu oraz uwodnionych karboglinianów wapnia. Użycie kamienia wapiennego lub popiołu wapiennego daje również porównywalne efekty pod kątem udziału wodorotlenku wapnia (średnio 3,1%), biorąc pod uwagę dokładność analizy TG. Użycie jako składnika drugorzędnego Q4 skutkowało obecnością portlandytu w najmniejszym udziale - spośród analizowanych próbek (2,5%), jednak nie przełożyło się to na większe ubytki masy w zakresie charakterystycznym dla dehydratacji m.in. fazy C-S-H. W pewnym stopniu tłumaczy to zaobserwowane pogorszenie cech wytrzymałościowych po dłuższym okresie twardnienia. Dość oczywistym skutkiem wprowadzenia kamienia wapiennego (LL) jest wyraźnie większy udział węglanów w zaczynie z tym dodatkiem, przeliczony na udział CaCO_3 - 6,2%. Nie ma to jednak przełożenia na możliwe większe ubytki masy związane z odwodnieniem karboglinianów (180-190°C), we wszystkich próbkach są na stałym poziomie. Jednocześnie, m.in. obecność faz typu AFm z udziałem jonów węglanowych może częściowo wyjaśniać widoczne różnice w charakterystyce pików związanych z rozkładem węglanów. Efekt ten nie był dodatkowo weryfikowany lecz

wyduje się istotny, biorąc pod uwagę stopień zastąpienia S+V składnikiem drugorzędnym.



Rysunek 5. Krzywe TG/DTG wybranych próbek zaczynów cementowych po 56 dniach hydratacji (w/c = 0,5)

Tablica 7. Wyniki analizy TG

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Ubytki masy w 30-200°C, %	Obliczona zawartość, %	
		Ca(OH) ₂	CaCO ₃
Ref. "0"	15,9	5,6	4,8
LL	15,7	3,2	6,2
W	15,5	3,0	4,0
Q4	13,4	2,5	3,2

Kwestia trwałości cementów z różnymi składnikami drugorzędnymi została poddana próbie oceny w aspekcie odporności zapraw normowych na karbonatyzację. Ze względu na wymiary próbek i potencjalnie możliwą dużą głębokość skarbonatyzowanej warstwy zakładaną przy tak niskiej zawartości klinkieru zdecydowano, że pomiary zostaną wykonane po 7, 14 i 28 dniach oddziaływania środowiska z 3% stężeniem CO₂ zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 12390-12 [9]. Badaniom poddano próbki cementowych zapraw normowych po 90 dniach dojrzewania w wodzie i wstępnym 14-dniowym sezonowaniu w warunkach wilgotności względnej 60% w temp. 20°C.

Analiza zmian głębokości karbonatyzacji poszczególnych próbek przy uwzględnieniu możliwych błędów pomiarowych, a tym samym niepewności pomiarów, pozwala na generalne stwierdzenie, że praktycznie wszystkie badane próbki zapraw wykonanych

w oparciu o przygotowane cementy charakteryzują się podobną odpornością na karbonatyzację niezależnie od rodzaju użytego składnika drugorzędnego. Na tle średniej i w odniesienia do cementu referencyjnego wyróżniają się jednak dwa cementy: zawierający składnik Q4 dla którego ustalona stała szybkości karbonatyzacji była większa o 17% w odniesieniu do cementu referencyjnego oraz cement zawierający pył z recyklingu F1, który wykazał najmniejszą szybkość karbonatyzacji, mniejszą od cementu referencyjnego o około 10% - Tablica 7. Ponad przeciętna szybkość karbonatyzacji cementu zawierającego składnik Q4 wykazuje dużą korelację z niskim udziałem uwodnionych produktów hydratacji cementu, jak również najniższą wytrzymałością na ściskanie po 28 dniach dojrzewania.

Tablica 8. Wyniki badań odporności cementowych zapraw normowych na karbonatyzację po 28 dniach wstępnego dojrzewania w wodzie.

Składnik drugorzędny użyty w cemencie	Głębokość karbonatyzacji			Stała szybkości karbonatyzacji K_{AC} [mm/ $\sqrt{\text{dni}}$]
	7d [mm]	14d [mm]	28d [mm]	
Ref. "0"	4,7	7,8	10,3	1,21
LL	5,1	7,9	10,7	1,25
D	5,7	7,3	10,7	1,21
W	4,3	8,6	10,7	1,31
P1	4,1	9,3	10,5	1,31
P2	6,1	8	10,2	1,16
F1	5,6	7,9	9,3	1,08
F2	4,6	8,3	10,2	1,23
Q1	4,8	6,7	10,7	1,23
Q2	5,3	7,6	11,1	1,28
Q3	5,3	6,3	11,2	1,24
Q4	4,7	7,9	12	1,41
Q5	4,5	9,4	10,2	1,27

5. Wnioski

Wprowadzenie składnika drugorzędnego do cementu o niskiej zawartości klinkieru może być atrakcyjne nie tylko z punktu widzenia uzyskania odpowiedniego zamiennika dla trudnych do zdobycia w przyszłości podstawowych surowców takich jak popiół lotny krzemionkowy V i żużel wielkopiecowy S, ale może przede wszystkim ciekawym przyczynkiem do kształtowania dodatkowych właściwości cementu takich jak wytrzymałości wczesne, ciepło hydratacji czy też odporność na karbonatyzację.

Przyszłościowe spojrzenie na inne mniej popularne składniki mineralne cementu jest obecnie krokiem niezbędnym do realizacji celów związanych z obniżeniem emisyjności cementu i produkcji cementów o zupełnie innych składach (być może rozwoju cementów trzyskładnikowych) przy zachowaniu ustalonych właściwości. Jak pokazują prezentowane wyniki badań, najciekawszym i najbardziej optymalnym kosztowo rozwiązaniem w kwestii dodatku drugorzędnego pozostaje stosowany od wielu lat kamień wapienny zmielony do odpowiedniego uziarnienia. Pomimo niskiej reaktywności tego rodzaju materiału, duży wpływ na niektóre właściwości cementów ma szeroko opisywany w literaturze efekt zarodnikowania fazy C-S-H, ale też możliwość tworzenia karboglinianów nie tylko ze składnikami glinianowymi pochodzącymi z klinkieru.

W przypadku pozostałych składników zastosowanych jako drugorzędne, pożądanym efektem jest zwiększenie wytrzymałości wczesnych cementu dochodzące nawet do 20% w stosunku do cementu nie zawierającego takiego dodatku. Z punktu widzenia kolejnych eksperymentów z tego typu materiałami, ciekawą może być kontynuacja badań nakierowana na substytucję klinkieru, jednakże w nieco innej proporcji składników, i być może dla innych rodzajów cementów. To ciekawy kierunek poszukiwań w kontekście zarówno nowych jak i znanych dodatków mineralnych.

6. Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2012 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] PN-EN 197-5:2021-5 Cement. Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI
- [3] PN-EN 197-6:2023 Cement. Część 6: Cement z materiałów budowlanych pochodzących z recyklingu.
- [4] Deklaracje środowiskowe III typu – EPD cementy CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V produkowane w Polsce opracowane przez Instytut Techniki Budowlanej ITB (Piasecki M.) opracowane na zlecenie Stowarzyszenie Producentów Cementu w Polsce.
- [5] Informator SPC 2024 – Przemysł cementowy w liczbach - [//www.polskicement.pl/informatory/2024](http://www.polskicement.pl/informatory/2024)
- [6] [PN-EN 196-2:2013-11 Metody badania cementu - Część 2: Analiza chemiczna cementu](#)
- [7] PN-EN 1015-3:2000 Metody badań zapraw do murów - Określenie konsystencji świeżej zaprawy (za pomocą stolika rozplywu)
- [8] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
- [9] PN-EN 12390-12:2020-06 – Badania betonu – Część 12: Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację – Przyspieszona metoda karbonatyzacji
- [10] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu rok wydania: 2010, ISBN: 978-83-91315-24-8
- [11] Beton. Technologie i metody badań. Praca zbiorowa, redakcja naukowa prof. Jan Deja, Kraków 2020.