

dr inż. Albin Garbacik, prof. ICiMB*

dr inż. Wojciech Drożdż*

dr hab. inż. Zbigniew Giergiczny prof. PŚI**

Cementy specjalne

rodzaje, wymagania normowe i zakres stosowania

Special cements – types, standard requirements and application scope

Streszczenie. Artykuł zawiera wymagania, wg aktualnych norm, dotyczące cementów specjalnych. Ten rodzaj cementów spełnia dodatkowe wymagania, które są istotne dla praktyki budowlanej: niskie LH i bardzo niskie ciepło hydratacji VLH, odporność na agresję siarczanową SR i HSR oraz niewielka zawartość aktywnych alkaliów NA (odporne na korozję alkaliczną). Stosowanie w wykonawstwie konstrukcji betonowych cementów specjalnych pozwala uniknąć wad betonu, a tym samym przyczynić się do zwiększenia trwałości konstrukcji betonowej (wydłużenie cyklu życia).

Słowa kluczowe: cementy specjalne, cement o niskim cieple hydratacji LH i VLH, cement odporny na siarczany SR i HSR, cement niskoalkaliczny NA.

Abstract. The paper presents the requirements set for special cements in the current standards. This type of cement, in addition to the basic features, meets the additional essential requirements of the building practice: low LH and very low heat of hydration VLH, resistance to sulphate attack SR and HSR, and a low content of active alkali NA (alkaline corrosion resistant). The application of special cements in the performance of concrete structures avoids the disadvantages of the concrete, and thus contributes to the durability of the concrete structure.

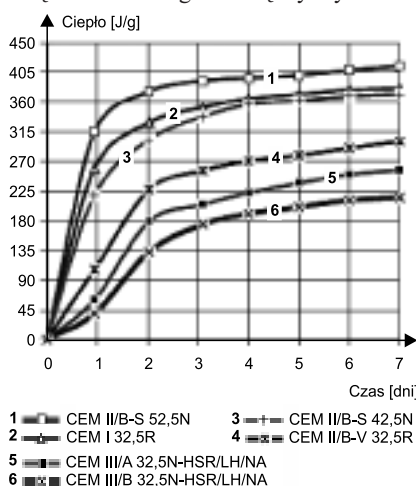
Keywords: special cements, low heat cement LH and VLH, sulphate resistant SR and HSR, low alkaline cement NA.

Cementy CEM II, CEM III, CEM IV, CEM V zawierające składniki główne, inne niż klinier portlandzki, wykazują szereg właściwości specjalnych, m.in. niskie (LH) lub bardzo niskie ciepło hydratacji (VLH), odporność na agresję siarczanową (SR; HSR) oraz na korozję alkaliczną NA. Stosowanie cementów specjalnych umożliwia projektowanie i wykonywanie konstrukcji betonowych o dużej trwałości w przypadku oddziaływań destrukcyjnych (głównie różne rodzaje agresji chemicznej). Jest też pomocne przy wykonywaniu betonu masywnego, betonu narażonego na oddziaływanie środowiska agresywnego chemicznie, czy na bazie kruszyw reaktywnych. W takich przypadkach stosowanie cementów specjalnych pozwala uniknąć wad betonu, a tym samym przyczynić się do zwiększenia trwałości konstrukcji betonowej (wydłużenie cyklu życia).

Cementy o obniżonym cieple hydratacji (LH, VLH)

Cementy, w zależności od składu mineralnego i klasy wytrzymałościowej, charakteryzują się różnym ciepłem twardnienia (hydratacji). Szybkość wydzielania się ciepła w trakcie wiązania i twardnienia przekłada się na szybkość narastania wytrzymałości, zwłaszcza w okresie początkowym. Kinetykę wydzielania ciepła przez

wybrane cementy przedstawiono na rysunku 1. Informacja dotycząca ilości ciepła wydzielonego przez cement w procesie hydratacji jest bardzo ważna, gdyż może ono doprowadzić do powstania dużej różnicy temperatury pomiędzy powierzchnią betonu a jego wnętrzem i w konsekwencji spowodować naprężenia termiczne. Jeśli przekroczy one wartość graniczną wytrzymałości



Rys. 1. Kinetyka wydzielania ciepła przez wybrane cementy

Tabela 1. Wymagania cementów o niskim LH [1] i bardzo niskim cieple hydratacji VLH [2]

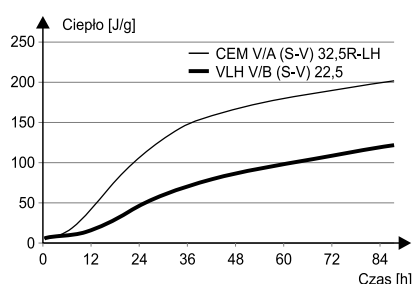
Odmiana cementu	Rodzaj cementu	Wymagania	Metody badań
Cementy o niskim cieple hydratacji LH (wg PN-EN 197-1)	każdy cement powszechnego użytku zgodnie z PN-EN 197-1	ciepło hydratacji po 41 h ≤ 270 J/g ciepło hydratacji po 7 dniach ≤ 270 J/g	PN-EN 196-9 metoda semiadiabatyczna PN-EN 196-8 metoda rozpuszczania
Cementy o bardzo niskim cieple hydratacji VLH (wg PN-EN 14216)	cement hutniczy III/B i III/C, cement pucolanowy IV/A i IV/B, cement wieloskładnikowy V/A i V/B, wyłącznie klasy wytrzymałości 22,5	ciepło hydratacji po 41 h ≤ 220 J/g ciepło hydratacji po 7 dniach ≤ 220 J/g	PN-EN 196-9 metoda semiadiabatyczna PN-EN 196-8 metoda rozpuszczania

betonu, rozpoczyna się proces powstawania mikrospekkań, co obniża trwałość betonu. Temu negatywnemu zjawisku obserwowanemu zwłaszcza przy wykonywaniu dużych maszyn betonowych (np. w budownictwie hydrotechnicznym) i obiektów o dużej powierzchni (zbiorniki w oczyszczalni ścieków) można zapobiec przez stosowanie cementu o niskim cieple hydratacji LH spełniającego wymagania PN-EN 197-1:2012 [1] lub cementu o bardzo niskim cieple hydratacji VLH spełniającego wymagania PN-EN 14216:2005 [2] (tabela 1).

Z dostępnych na rynku cementów, spełniających wymagania normy [1] lub [2], zaliczyć można te o dużej zawartości dodatków mineralnych (cement hutniczy CEM III, cement pucolanowy CEM IV, cement wieloskładnikowy CEM V) w klasie wytrzymałościowej 32,5N i należy zalecać ich stosowanie, projektując m.in. obiekty hydrotechniczne lub obiekty o dużej powierzchni. Powinno się także zwrócić uwagę na optymalną zawartość cementu w składzie betonu (duża zawartość cementu skutkuje większą ilością ciepła wydzielonego w trakcie twardnienia). Na rysunku 2 pokazano

* Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział w Krakowie

** Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa; Górażdże Cement S.A.



Rys. 2. Kinetyka wydzielania ciepła hydratacji w przypadku hydratacji cementu wieloskładnikowego CEM V

różnicę w wydzielaniu się ciepła podczas hydratacji cementu wieloskładnikowego CEM V/A (LH) i CEM V/B (VLH). Cementy specjalne o bardzo niskim cieple hydratacji VLH dzielą się na [2]:

- VLH III – cement hutniczy;
- VLH IV – cement pucolanowy;
- VLH V – cement wieloskładnikowy.

Wymienione cementy mogą być produkowane tylko w klasie wytrzymałościowej 22,5.

Cementy odporne na siarczany (SR, HSR)

Na odporność korozyjną betonu wpływa wiele czynników, jednak decydujące znaczenie ma mikrostruktura stwardniałego zaczynu cementowego i jego skład fazowy. Zaczyn cementowy odporny na korozję chemiczną powinien charakteryzować się małą zawartością wodorotlenku wapniowego, bardzo małą zawartością uwodnionych glinianów wapniowych i dużą ilością uwodnionych krzemianów wapniowych o niskim stosunku C/S [3 ÷ 7].

W konstrukcjach narażonych na działanie wód gruntowych lub wody morskiej najczęściej spotykanym rodzajem agresji chemicznej jest korozja siarczanowa. Źródłem siarczanów mogą też być nawozy sztuczne czy ścieki przemysłowe. Najmniejszą odporność na jony siarczanowe spośród składników betonu wykazuje stwardniały zaczyn cementowy, a zwłaszcza portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz uwodnione gliny wapnia, dlatego cementy portlandzkie CEM I siarczanoodporne zwykle zawierają mniej niż 3% glinianu trójwapniowego C_3A [8]. Uważa się, że cementy o wysokiej zawartości dodatków mineralnych o aktywności pucolanowej i/lub hydraulicznej charakteryzują się podwyższoną odpornością na korozję chemiczną, w tym na korozję siarczanową. Wynika to głównie z [3 ÷ 7]:

■ ograniczenia zawartości faz klinkierowych podatnych na korozję, tj. glinianu trójwapniowego, co związane jest z mniejszym

udziałem klinkieru portlandzkiego w składzie cementu na rzecz dodatku (głównie w przypadku cementów CEM III ÷ CEM V);

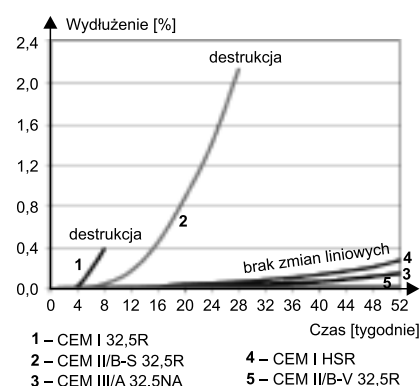
■ zmniejszenia zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w stwardniałej matrycy spoiwowej i zwiększenia udziału żelowej fazy C-S-H o niskim stosunku C/S;

■ zmiany mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego w wyniku zarastania porów w stwardniałym zaczynie przez produkty reakcji pucolanowej i/lub hydraulicznej;

■ doszczelnienia struktury przez ziarna dodatku mineralnego ze składu cementu.

Z grupy 27 rodzajów cementów powszechnego użytku tylko nieliczne klasyfikowane są w PN-EN 197-1:2012 [1] jako cementy specjalne odporne na siarczany SR. Są to: cement portlandzki CEM I, hutniczy CEM III/B, C oraz pucolanowy CEM IV/A, B, spełniające podstawowe wymagania normy dotyczące udziału składników gwarantujących odporność na siarczany (tabela 2).

Badania przeprowadzone w Polsce [7, 9] potwierdziły podwyższoną odporność na korozję siarczanową krajowych cementów zawierających dodatki mineralne. Na rysunku 3 zaprezentowano wyniki badań korozyjnych kilku wybranych cementów. Badanie polegało na obserwacji zmian długości (ekspansji) stwardniałych próbek normowej zaprawy cementowej (belecзки 20 x 20 x 160 mm), wykonane z użyciem badanego cementu i dojrzewającej 28 dni



Rys. 3. Odporność wybranych cementów na korozję siarczanową

w warunkach normowych (w wodzie o temperaturze 20 °C), a następnie zanurzonych przez 1 rok w roztworze Na_2SO_4 o stężeniu jonów $\text{SO}_4^{2-} = 16 \text{ g/dm}^3$.

Cementy uznawane w krajach członkowskich CEN za odporne na siarczany, a nieobjęte PN-EN 197-1 [1], są przedmiotem klasyfikacji i wymagań norm krajowych. Znowelizowana w 2013 r. krajowa norma na cementy specjalne PN-B-19707:2013 [10] rozszerza zakres klasyfikacji cementów specjalnych odpornych na siarczany HSR o cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/A, B-M (S, V) i cementy wieloskładnikowe CEM V/A, B (S, V). Wymagania dotyczące cementów odpornych na siarczany HSR wg normy krajowej [10] przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Klasyfikacja cementów odpornych na siarczany SR (wg PN-EN-197-1:2012 [1])

Rodzaj cementu SR	Odmiana cementu	Kryterium klasyfikacji
Cement portlandzki CEM I-SR	CEM I-SR 0	zawartość w klinkierze $\text{C}_3\text{A} = 0\%$
	CEM I-SR 3	zawartość w klinkierze $\text{C}_3\text{A} \leq 3,5\%$
	CEM I-SR 5	zawartość w klinkierze $\text{C}_3\text{A} \leq 5\%$
Cement hutniczy CEM III-SR	CEM III /B-SR CEM III/C-SR	wyłącznie minimalna zawartość żużla wielkopieczowego jak dla cementów powszechnego użytku odmiany B,C
Cement pucolanowy CEM IV-SR	CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR	zawartość C_3A w klinkierze $\leq 9\%$. W skład tego rodzaju cementu wchodzi popiół lotny krzemionkowy V i/lub pucolana naturalna P

Tabela 3. Wymagania dotyczące cementu specjalnego odpornego na siarczany HSR [10]

Rodzaj cementu HSR	Wymagania		
	udział składnika nieklinkierowego [% mas] cementu	odporność na siarczany	klinkier
CEM II/A-V; CEM II/A-S CEM II/A-M (S-V); CEM II/B-S	brak wymagań	odporność na agresję siarczanową wyrażona jako wartość ekspansji w roztworze Na_2SO_4 po 52 tygodniach $X_1 \leq 0,5\%$ metoda badania – Załącznik A do normy PN-EN 19707:2013	zawartość glinianu trójwapniowego $\text{C}_3\text{A} \leq 5\%$
CEM II/B-V	udział popiołu lotnego krzemionkowego $\text{V} \geq 25\%$		brak wymagań
CEM II/B-M (S-V)	udział popiołu lotnego krzemionkowego $\text{V} \geq 20\%$		brak wymagań
CEM III/A	udział granulowanego żużla wielkopieczowego $\text{S} \leq 49\%$		$\text{C}_3\text{A} \leq 9\%$
CEM III/A	udział granulowanego żużla wielkopieczowego $\text{S} \geq 50\%$		brak wymagań
CEM V/A (S-V) CEM V/B (S-V)	PN-EN 197-1		brak wymagań

Cementy o niskiej zawartości aktywnych alkaliów NA

Od kilkudziesięciu lat obserwuje się wiele przypadków szkodliwych reakcji chemicznych kruszywa z otaczającym je zaczynem cementowym, a zwłaszcza jego fazą ciekłą. Największe znaczenie dla tych procesów mają jony sodu i potasu występujące w cieczy porowej betonu. Reakcja alkalia – kruszywo zachodzi między jonami sodu i potasu, zawartymi w fazie ciekłej, obecnej w porach betonu, a reaktywną krzemionką występującą w kruszywach. Jony Na⁺ i K⁺ w cieczy porów mogą pochodzić z cementu, wody zarobowej, stosowanych dodatków mineralnych i domieszek chemicznych oraz kruszywa. W odpowiednich warunkach wilgotności i temperatury betonu powstaje żel krzemianu sodowo-potasowego, który absorbuje wodę, zwiększając objętość i wywołując destrukcyjne naprężenia [6, 11].

Przebieg reakcji alkalia – kruszywa jest bardzo powolny i jej negatywne następstwa mogą się ujawnić dopiero po kilku latach. Prędkość reakcji zależy m.in. od ilości reaktywnej krzemionki i jej rozdrobnienia, stężenia jonów sodu i potasu w fazie ciekłej w porach betonu itp. [6, 11]. Wyniki licznych prac eksperymentalnych [11 ÷ 14] pokazały, że dodatki mineralne (popiołów lotnych, granulowanego żużla wielkopiecowego) w składzie cementu (betonu) mogą ograniczyć negatywne skutki wywołane reakcją alkalia – krzemionka, nawet w przypadku stosowania kruszyw o dużej reaktywności. Wynika to z faktu, że zawarte w żużlu i popiołach lotnych alkalia są bardzo trudno rozpuszczalne (tabela 4), co prowadzi do zmniejszenia koncentracji jonów OH⁻ w cieczy w porach betonu [11, 14]. W efekcie popioły lotne krzemionkowe i granulowany żużel wielkopiecowy są bardzo przydatne w wykonawstwie betonów odpornych na korozję alkaliczną, co udokumentowano i potwierdzono w rekomendacjach oraz wytycznych tech-

Tabela 5. Wymagania dotyczące cementu specjalnego niskoalkalicznego NA, wg PN-B-19707:2013 [10] oraz zawartość alkaliów aktywnych w cementach

Rodzaj cementu NA	Wymagania udziału składnika nieklinkierowego [% masy] cementu	Wymagania	
		całkowita zawartość alkaliów Na ₂ O _{eq} [% masy]	Alkalia aktywne* Na ₂ O _{eq} [% masy]
CEM I; CEM II/A-LL	brak wymagań	≤ 0,60%	0,30 – 0,47
CEM II/A-V	udział żużla S, popiołu V; S + V ≥ 14%	≤ 1,20%	0,51
CEM II/A-S		≤ 0,70%	0,48
CEM II/A-M (S-V)		≤ 1,20%	0,47
CEM II/B-V	udział popiołu lotnego krzemionkowego V ≥ 25%	≤ 1,50%	0,52
CEM II/B-S	PN-EN 197-1	≤ 0,80%	0,48
CEM II/B-M (S-V)	udział popiołu lotnego krzemionkowego V ≥ 20 %	≤ 1,30%	0,51
CEM III/A	udział granulowanego żużla wielkopiecowego S ≤ 49%	≤ 0,95%	0,28
	udział granulowanego żużla wielkopiecowego S ≥ 50%	≤ 1,10%	0,34
CEM III/B-C	PN-EN 197-1	≤ 2,00%	0,18 – 0,25
CEM IV/A (V)	udział popiołu lotnego krzemionkowego V ≥ 25%	≤ 1,50%	0,48
CEM IV/B (V)	PN-EN 197-1	≤ 2,00%	0,36
CEM V/A (S-V)	udział sumy popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego (S+V) ≤ 49%	≤ 1,60%	0,28
	udział sumy popiołu lotnego krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopiecowego (S+V) ≥ 50%	≤ 2,00%	0,16
CEM V/B (S-V)	PN-EN 197-1	≤ 2,00%	0,16 – 0,21

* Na₂O_{eq} = Na₂O + 0,658 K₂O

nicznych wielu krajów. Także w Polsce fakt ten znalazł odzwierciedlenie w zapisach krajowej normy PN-B-19707:2013 [10] na cementy niskoalkaliczne NA (tabela 5). Bardzo mała wymywalność alkaliów z popiołów lotnych i granulowanego żużla wielkopiecowego gwarantuje, że zawartość alkaliów czynnych oznaczonych wg normy [15] (dostępnych w porach betonu do przebiegu reakcji reaktywne kruszywo – alkalia) w każdym normowanym cemencie niskoalkalicznym NA popiołowo-żużlowym jest poniżej ≤ 0,6% (tabela 5), co umożliwia projektowanie i wykonywanie konstrukcji odpornych na korozję alkaliczną [11, 14].

Podsumowanie

Możliwość wdrożenia na dużą skalę, w warunkach przemysłowych, cementów HSR i NA z grupy cementów portlandzkich CEM II i cementów CEM V pozwoli na obniżenie wskaźnika klinkierowego, a w efekcie emisji CO₂ przy produkcji tych cementów w stosunku do energochłonnych i wysokoemisyjnych cementów portlandzkich specjalnych CEM I.

Tabela 4. Zawartość alkaliów rozpuszczalnych w wodzie w dodatkach mineralnych

Próbka popiołu	Zawartość alkaliów						Zawartość rozpuszczalnych alkaliów w stosunku do ich całkowitej zawartości [%]		
	całkowita [% masy]			w wyciągu wodnym [% masy]					
	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}
Popiół wapienny W	0,25	0,12	0,33	0,0102	0,0018	0,011	4,08	1,50	3,33
Popiół wapienny W	0,31	0,21	0,45	0,0132	0,0107	0,020	4,26	5,10	4,44
Popiół lotny krzemionkowy (V)	0,84	3,31	3,02	0,0212	0,0147	0,031	2,52	0,44	1,03
Zmielony granulowany żużel wielkopiecowy (S)	0,53	0,39	0,79	0,0068	0,0046	0,010	1,28	1,18	1,27
Cement portlandzki CEM I	0,28	0,58	0,66	0,1752	0,4382	0,464	62,57	75,55	70,30

Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2012. Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [2] PN-EN 14216:2005 Cement – Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów specjalnych o bardzo niskim cieple.
- [3] Aitcin P. C.: Binders for durable and sustainable concrete, wyd. Taylor & Francis Group, 2008
- [4] Giergiczny Z.: Popiół lotny w składzie cementu i betonu, Gliwice: wyd. Politechniki Śląskiej 2013.
- [5] Wu Z., Naik T. R.: Properties of concrete produced from multicomponent blended cements, Cement and Concrete Research 32 (2002) 1937 – 1942.
- [6] Owsiak Z.: Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu, Kielce: wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2008 (in Polish).
- [7] Chłodziński S., Garbacik A.: Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2008.
- [8] PN-B-19707:2003 Cement. Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [9] Chłodziński S., Garbacik A.: Problemy standaryzacji metod badania odporności cementów na agresję siarczanową w systemie norm europejskich, Kontra 2002.
- [10] PN-B-19707:2013 Cement. Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [11] Owsiak Z.: Reakcje kruszyw krzemionkowych z alkaliem w betonie. Polski Biuletyn Ceramiczny Ceramika Vol. 72, Kraków, 2002.
- [12] Thomas M. D. A.: The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review. Cement and Concrete Research, vol. 41, 2011, p. 209 – 216.
- [13] Dunant C. F., Scrivener K. L.: Effects of aggregate size on alkali-silica reaction induced expansion. Cement and Concrete Research, 2012, Vol. 42, p. 745 – 751.
- [14] Drożdż W., Giergiczny Z.: Influence of calcareous fly ash in Portland Cement on ASR in concrete. 18. Ibautil – International Conference on Building Materials, Weimar, 2012, t. 2, s. 319 – 326.
- [15] ASTM C114-04. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement.