

dr inż. Maciej Batog<sup>1\*)</sup>

ORCID: 0000-0001-9908-0642

prof. dr hab. inż. Zbigniew Giergiczyński<sup>2)</sup>

ORCID: 0000-0003-2994-201

# Wapień w składzie kompozytów cementowych

## *Limestone in the composition of cement composites*

DOI: 10.15199/33.2022.12.32

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wpływ wapienia (LL) na cechy fizyczne i chemiczne stwardniałego zaczynu cementowego. Przeanalizowano właściwości cementu portlandzkiego wapiennego CEMII/A, B-LL oraz cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/A, B-M (S, LL) i CEM II/A, B (V-LL). Podkreślono znaczenie wielkości wskaźnika w/c w przypadku poziomu wytrzymałości i trwałości kompozytów cementowych, w których głównym składnikiem jest wapień (LL). Z tego względu domieszki chemiczne mają istotną rolę w kształtowaniu właściwości betonu wykonanego z cementu zawierającego wapień.

**Słowa kluczowe:** wapień; cement; właściwości.

**Abstract.** The article presents the influence of limestone (LL) on the physical and chemical properties of hardened cement paste. The properties of the Portland limestone cement CEMII/A, B-LL and the Portland composite cements CEM II/A,B-M (S, LL) and CEM II/A,B (V-LL) were analysed. The importance of the w/c-ratio for the level of strength and durability of cement composites made of cement containing limestone (LL) as the main component was emphasized. For this reason, chemical admixtures play an important role in shaping the properties of concrete with cement containing limestone.

**Keywords:** limestone; cement; properties.

Jednym z najbardziej efektywnych działań zmierzających do ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>, związanej z produkcją cementu, jest coraz powszechniejsze stosowanie nieklinkierowych składników głównych w jego składzie [1, 2]. W kraju jako główne składniki cementu wykorzystuje się, oprócz klinkieru portlandzkiego, granulowany żużel wielkopiecowy (S) i popiół lotny krzemionkowy (V). Są to produkty uboczne procesów przemysłowych prowadzonych w zbliżonych warunkach termicznych do zakresu temperatury syntezy klinkieru portlandzkiego. Niestety ostatnio ich dostępność jest coraz bardziej ograniczona. Uważa się, że w skali globalnej granulowany żużel wielkopiecowy praktycznie w całości zostaje zagospodarowany w technologii cementu i betonu (ponad 95%) [2, 3]. Natomiast popiołu lotnego, ze względu na uwarunkowania ekonomiczno-ekologiczne (odchodzenia od paliw kopalnych w energetyce), w kolejnych latach będzie coraz mniej. Problemem staje się także odpowiednia jakość popiołu lotnego. Rozwój proekologicznych technologii spalania węgla prowadzi do uzyskania popiołu lotnego o dużej wodoodporności, zmiennej jakości

itp. Jest to jeden z głównych powodów niestosowania w składzie cementu krajowego popiołu lotnego wapiennego ze spalania węgla brunatnego [3, 4]. Z surowców powszechnie dostępnych dla przemysłu cementowego oraz oferowanych w odpowiedniej ilości i atrakcyjnych lokalizacjach, jest wapień (LL, L), podstawowy surowiec do produkcji klinkieru portlandzkiego, a także najczęściej wykorzystywany składnik drugorzędny (do 5%) w składzie cementów powszechnego użytku.

Wapień, jako skała osadowa pochodzenia organogenicznego lub chemicznego, należy do surowców węglanowych, które stanowią najważniejszy minerał skałotwórczy skał osadowych i metamorficznych. Są to skały utworzone z węglanu wapnia (głównie kalcytu i aragonitu), w których ważną rolę skałotwórczą odgrywają przede wszystkim, występujące często razem, kalcyt i dolomit. W Polsce wapień znajduje się przede wszystkim w południowej części kraju w formacjach geologicznych kredowych, jurajskich i triasowych [5].

Zgodnie z PN-EN 197-1 [6], wapień może być składnikiem głównym cementów portlandzkich wapiennych CEMII/A, B-LL i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M. W obliczu prognoz przewidujących istotne zmiany na rynku ubocznych produktów przemysłowych, a także zmian

dotyczących normalizacji cementów (nowa norma EN 197-5:2021 [7]), wapień jako składnik główny cementu będzie miał coraz większe znaczenie [8]. Widoczne jest to także w aktywności naukowej prowadzonej na świecie, o czym świadczy zwiększenie liczby publikacji w renomowanych czasopiśmie specjalistycznych (rysunek 1) [9].

W artykule opisano wybrane właściwości cementów zawierających wapień jako składnik główny. Zwrócono również uwagę na właściwe kształtowanie składu betonu z udziałem cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A, B-LL.

### Rola wapienia w kształtowaniu właściwości kompozytów cementowych

**Wapień (L, LL) jako główny składnik cementu** musi spełnić wymagania jakościowe określone w normie PN-EN 197-1 [6], tj.:

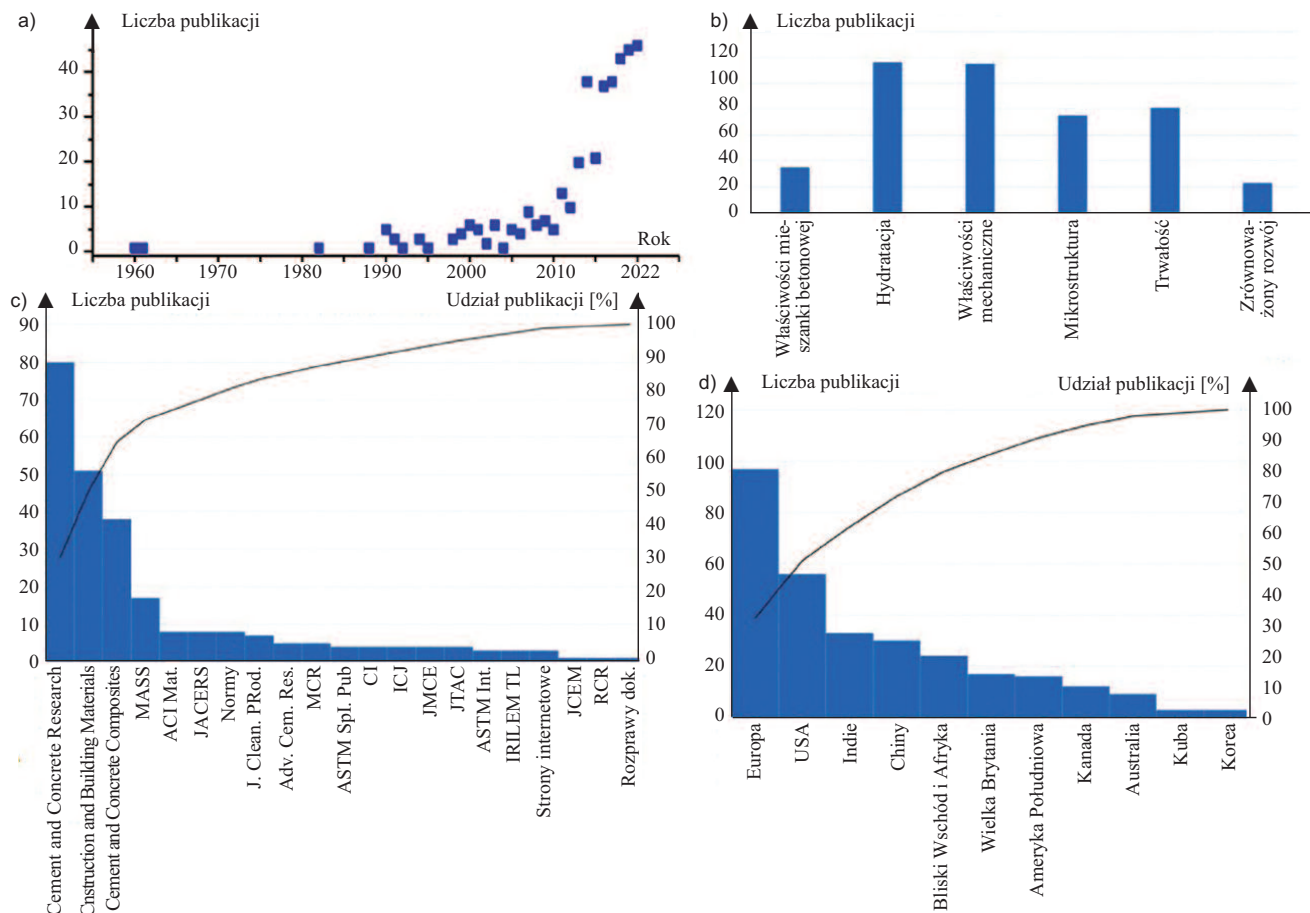
- zawartość węglanu wapnia (CaCO<sub>3</sub>) ≥ 75% masy kamienia wapiennego;
- zawartość gliny i ilów ≤ 1,20 g/100 g masy kamienia wapiennego;
- całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) w przypadku:
  - wapienia LL ≤ 0,20% masy;
  - wapienia L ≤ 0,50% masy.

Wpływ stosowania wapienia na kształtowanie właściwości cementu należy ocenić, mając na uwadze właściwości fizyczne i mechaniczne cementu oraz be-

<sup>1)</sup> Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o.

<sup>2)</sup> Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

<sup>\*</sup> Adres do korespondencji: maciej.batog@betotech.pl



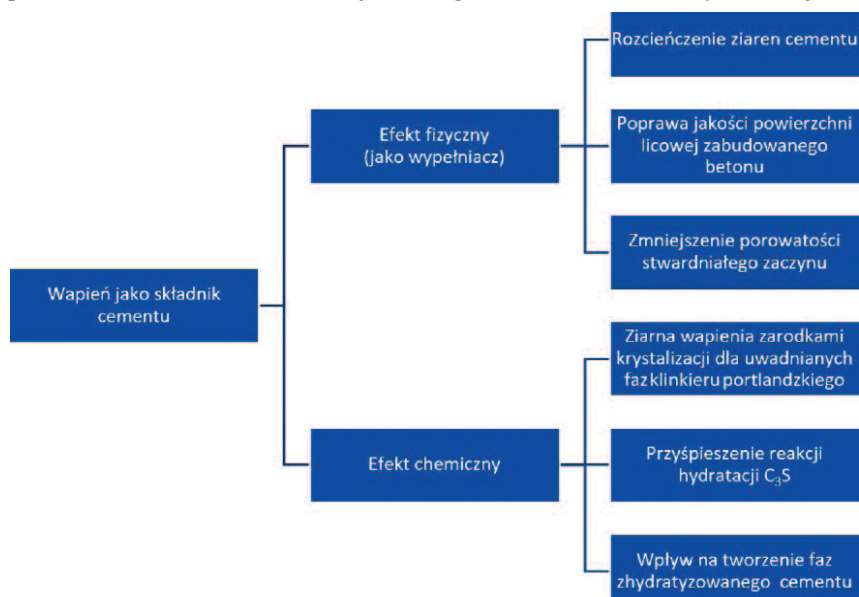
**Rys. 1. Wapień jako podmiot publikowanych wyników badań w czasopismach naukowych [9]: a) zwiększenie liczby publikacji dotyczących stosowania wapienia; b) tematyka publikacji; c) publikacje wg miejsca opublikowania; d) publikacje wg kraju opublikowania**  
*Fig. 1. Limestone as a subject of research results published in scientific journals [9]: a) increase in the number of publications on the use of limestone; b) subject of the publication; c) publications by place of publication; d) publications by country of publication*

tonu, a także mikrostrukturę matrycy cementowej. Nie można pominąć aspektu trwałości kompozytów cementowych. Należy przy tym zwrócić uwagę na możliwość jednoczesnego stosowania wapienia z popiołem lotnym lub granulowanym żużlem wielkopieczowym i uzyskania efektu synergicznego oddziaływania tych składników na właściwości cementu i betonu. Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie wpływ dodatku wapienia na kształtowanie właściwości cementu i kompozytów cementowych (stwardniałego zaczynu, zaprawy i betonu).

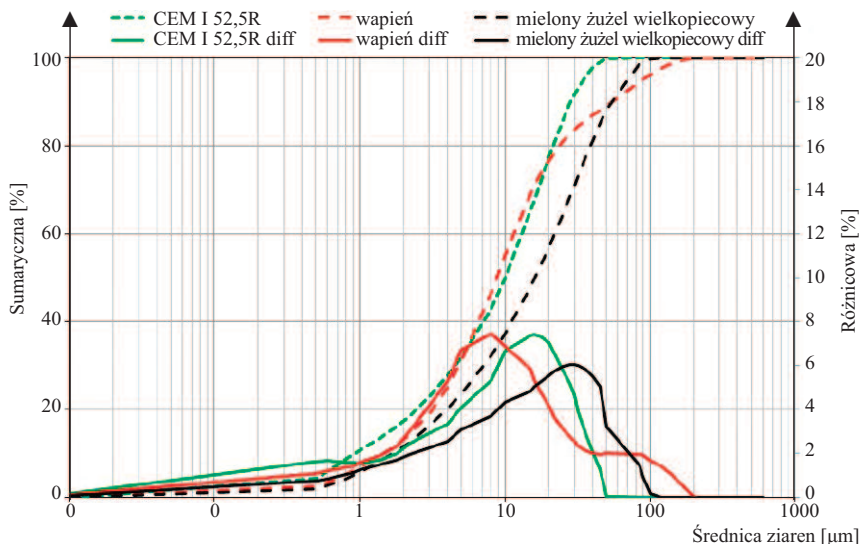
Wapień jest dosyć miękkim składnikiem cementu w porównaniu z klinkierem portlandzkim czy granulowanym żużlem wielkopieczowym S, dlatego charakteryzuje się znacznie lepszą zdolnością do mielenia (rysunek 3). Rozdrobnione ziarna zmielonego wapienia lokują się w drobnych frakcjach cementu. W efekcie cementy z wapieniem charakteryzują się dużą powierzchnią właści-

wą, a bardzo drobne ziarna wapienia spełniają funkcję efektywnego mikrowypełniacza w strukturze stwardniałej ma-

trycy cementowej [9 ÷ 11]. Wskutek fizycznego efektu mikrowypełnienia i zagęszczenia mikrostruktury obserwuje się



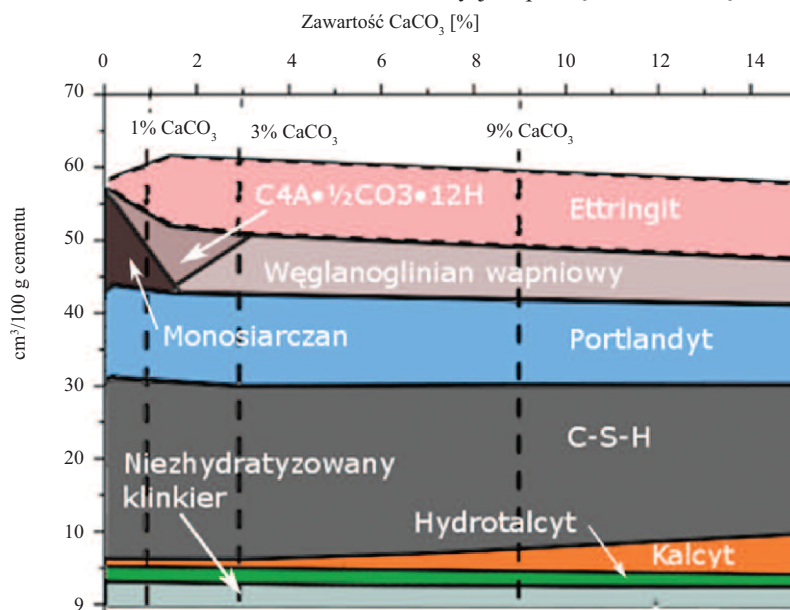
**Rys. 2. Wpływ wapienia na właściwości cementu i kompozytów z jego udziałem**  
*Fig. 2. The influence of limestone on the properties of cement and composites containing it*



Rys. 3. Rozkład ziarnowy cementu i wybranych składników głównych  
Fig. 3. Particle size distribution of cement and selected main components

zmniejszenie przepuszczalności betonu, co jest istotne z punktu widzenia właściwości mechanicznych i trwałości betonu [12]. Ograniczeniu ulega wpływ wody na powierzchnię zabudowanej mieszanki betonowej, a znacznej poprawie zewnętrzna powierzchnia wyrobów betonowych z cementu zawierającego wapień. Jest jaśniejsza i gładsza.

Węglan wapnia, główny składnik mineralny wapienia, reaguje z glinianami wapnia, tworząc uwodnione karbogliniany wapnia [13]. W początkowym etapie hydratacji tworzy się faza  $C_4A \cdot \frac{1}{2}CO_3 \cdot 12H_2O$ , która powoli przechodzi w fazę  $C_4A \cdot CO_3 \cdot 11H_2O$ . Obecność uwodnionych karboglinianów wapnia hamuje przejście ettringitu w monosiarczan, przez co w produktach hydratacji ilość monosiarczanu zmniejsza się bądź zanika, natomiast zwiększa się ilość ettringitu. Ze względu na niewielką zawartość glinianu trójwapniowego w składzie cementu ( $2 \div 10\%$  masy) wpływ tej reakcji na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych jest niewielki. Powstający uwodniony karboglinian wapnia, osadzając się porach, uszczelnia mikrostrukturę stwardniałego zaczynu, ogranicza porowatość i pozytywnie wpływa na strukturę strefy kontaktowej zaczynu-kruszywo. Reakcja kontaktu  $CaCO_3$  z glinianem trójwapniowym  $C_3A$  sprawia, że w ograniczonym zakresie może on też odgrywać rolę regulatora czasu wiązania. Model zmian składu hydratujującego cementu w zależności od zawartości wapienia w jego składzie przedstawiono na rysunku 4 [13].



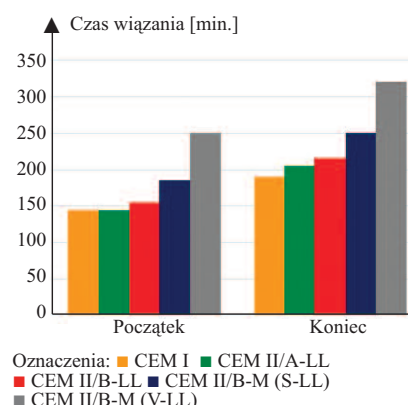
Rys. 4. Model hydratacji cementu zawierającego wapień [13]  
Fig. 4. Hydration model of limestone-containing cement [13]

Oprócz reakcji z glinianem wapnia, stosowanie wapienia w składzie cementu może przyspieszać reakcję hydratacji głównej fazy klinkieru portlandzkiego [14]. Jest to tłumaczone efektem nukleacji (zarodnikowania), w którym ziarna  $CaCO_3$  działają jako zarodki krystalizacji w przypadku hydratacji cementu, głównie fazy C-S-H [14].

Zastąpienie w składzie cementu części klinkieru portlandzkiego wapieniem powoduje także zwiększenie efektywnego współczynnika w/c, przez co ziarna klinkieru portlandzkiego (cementu) mają ułatwiony dostęp do wody w pro-

cesie hydratacji i w efekcie możliwy jest wyższy stopień hydratacji cementu w każdym okresie twardnienia [15].

**Wpływ wapienia na właściwości cementu.** Wapień może być głównym składnikiem cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A, B-LL i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (S-LL; V-LL). Wprowadzenie wapienia w ilości do 20% masy cementu nie wpływa znacznie na początek i koniec czasu jego wiązania (rysunek 5). Natomiast stosowanie wapienia w składzie cementów trójskładnikowych CEM II/B-M (S-LL) i CEM II/B-M (V-LL) daje efekt synergiczny wynikający z właściwości (aktywności) użytych składników. Znacznie wydłużony jest początek czasu wiązania ce-

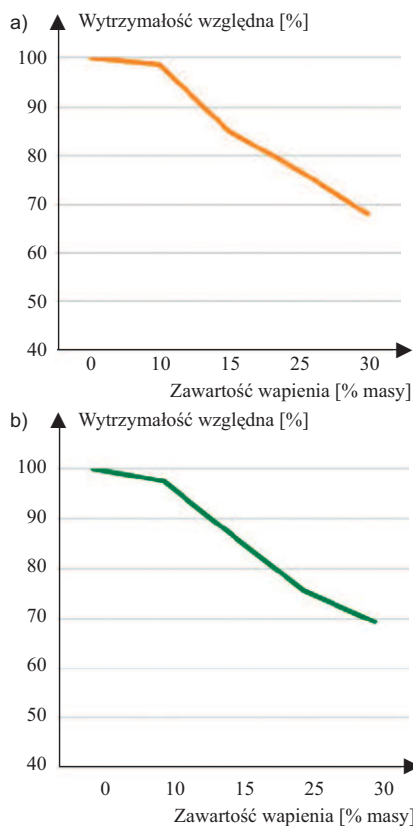


Rys. 5. Czas wiązania cementów zawierających wapień jako główny składnik

Fig. 5. Setting time of cements containing limestone as the main component

mentu zawierającego wapień i popiół lotny (LL, V) – składniki o małej aktywności w początkowym okresie procesu dojrzewania.

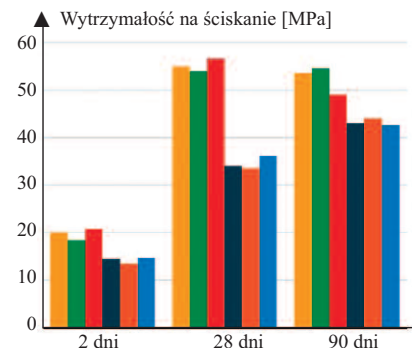
Wapień dodany w ilości  $10 \div 12\%$  do składu cementu portlandzkiego wapiennego CEM II/A-LL nie ma znacznego wpływu na zmianę wytrzymałości w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I zarówno po 2, jak i 28 dniach dojrzewania (rysunek 6) [16].



**Rys. 6. Wytrzymałość względna cementu zawierającego wapień LL jako główny składnik [16]: a) po 2 dniach dojrzewania; b) po 28 dniach dojrzewania**

*Fig. 6. Relative strength of cement containing limestone LL as the main component [16]: a) after 2 days of curing; b) after 28 days of curing*

Stosowanie większej zawartości wapienia w składzie cementu portlandzkiego CEM II/A, B-LL powoduje znaczny spadek wytrzymałości na ściskanie. Można go zniwelować przez drobniejszy przemiał klinkieru portlandzkiego (cementu portlandzkiego CEM I) [17]. Na rysunku 7 przedstawiono wpływ wapienia na wytrzymałość na ściskanie cementu portlandzkiego wieloskładnikowego CEM II/A, B-M (V, LL). Można zauważyć, iż wprowadzenie do 15% wapienia nie zmienia w znacznym stop-

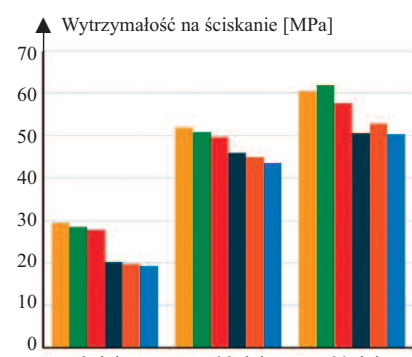


Oznaczenia: ■ CEM II/A-M (V-LL) (wapień 5%, popiół V 10%); ■ CEM II/A-M (V-LL) (wapień 5%, popiół V 15%); ■ CEM II/A-M (V-LL) (wapień 15%, popiół V 5%); ■ CEM II/B-M (V-LL) (wapień 10%, popiół V 25%); ■ CEM II/B-M (V-LL) (wapień 25%, popiół V 10%)

**Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (V-LL)**

*Fig. 7. Compressive strength of Portland composite cements CEM II/A, B-M (V-LL)*

ni wytrzymałości zarówno w okresie wczesnym (po 2 dniach dojrzewania), jak późniejszym (po 28 i 90 dniach). Jest to efekt synergii związany ze zmianą porowatości (doszczelnienie mikrostruktury stwardniałego zaczynu przez drobne ziarna wapienia i popiołu lotnego) i aktywnością pucolanową krzemionkowego popiołu lotnego. Podobne trendy można zaobserwować w przypadku cementów wieloskładnikowych z udziałem granulowanego żużla wielkopiecowego (CEM II/A, B-M (S, LL) – rysunek 8 z tym, że wytrzymałość zarówno początkowa, jak i oznaczona



Oznaczenia: ■ CEM II/A-M (S-LL) (wapień 5%, żużel S 10%); ■ CEM II/A-M (S-LL) (wapień 5%, żużel S 15%); ■ CEM II/A-M (S-LL) (wapień 15%, żużel S 5%); ■ CEM II/B-M (S-LL) (wapień 10%, żużel S 25%); ■ CEM II/B-M (S-LL) (wapień 25%, żużel S 10%)

**Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (S-LL)**

*Fig. 8. Compressive strength of Portland composite cements CEM II/A, B-M (S-LL)*

w okresie późniejszym, jest znacznie większa. Wynika to z aktywności hydraulicznej zmielonego granulowanego żużla wielkopiecowego.

Wpływ zmielonego wapienia w składzie cementu na odporność kompozytów cementowych na korozję chemiczną (karbonatyzację, przepuszczalność chlorków, agresję siarczanową, alkaliczną) nie jest tak jednoznaczny, jak wpływ żużla wielkopiecowego i/lub popiołu lotnego krzemionkowego. W literaturze można znaleźć wyniki badań wskazujące na poprawę trwałości oraz prace pokazujące negatywny wpływ wapienia [18 ÷ 20]. Kluczowa zdaje się być zawartość wapienia w składzie cementu. Do pozytywnych aspektów stosowania wapienia w cemencie należy zaliczyć zmniejszenie zawartości klinkieru portlandzkiego, a więc zmniejszenie zawartości faz mineralnych decydujących o podatności cementu na korozję siarczanową (mniejsza zawartość glinianu trójwapiennego  $C_3A$ ) czy związków alkalicznych (mniejsza zawartość  $Na_2O_{eq}$ ), co skutkuje większą odpornością na korozję wywołaną reakcją alkalia – reaktywna krzemionka ze składu kruszywa ASR [20]. Natomiast negatywnym czynnikiem jest zwiększenie porowatości stwardniałej matrycy cementowej w przypadku powyżej 20% zawartości wapienia w składzie cementu, a tym samym zwiększenie przepuszczalności mediów agresywnych, np. jonów chlorkowych czy dwutlenku węgla (karbonatyzacja) [21].

Kompleksowo wpływ wapienia na poszczególne rodzaje korozji został przedstawiony w [20 ÷ 22]. Odporność na agresję (chemiczną, mrozoodporność) cementów wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (V-LL, S-LL) jest sumarycznym oddziaływaniem poszczególnych składników głównych cementu. Tego rodzaju cementy są już powszechnie stosowane w wielu krajach europejskich, w tym od kilku lat w Polsce. Ustanowiona w 2021 r. PN-EN 197-5 [7] zwiększa możliwość szerszego stosowania wapienia LL (L) w układzie z innymi nieklinkierowymi składnikami głównymi cementu (cementy trójskładnikowe; tabela).

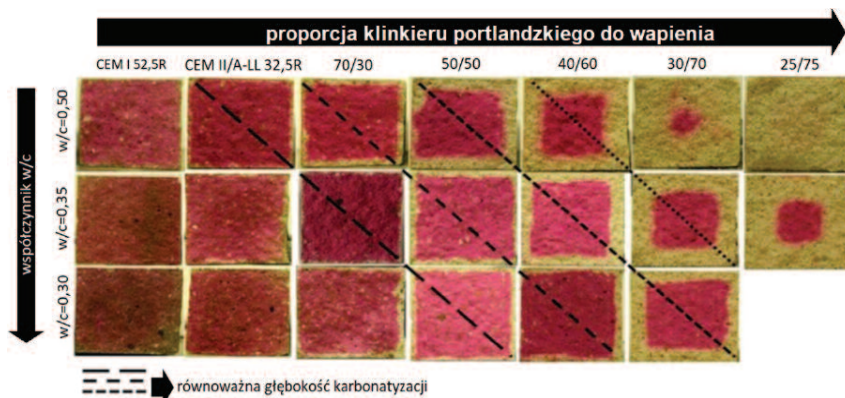
Istotnym czynnikiem technologicznym wpływającym na cechy mechaniczne i trwałości kompozytów cemen-

## Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C-M oraz cementy wieloskładnikowe wg EN 197-5 [7]

Portland composite cements CEM II/C-M and composite cements acc. to EN 197-5 [7]

Nazwa cementu	klinkier	Główne składniki cementu [% wag]								
		granulowany żużel wielkopiecowy	pył krzemionkowy	pucolana		popiół lotny		łupek palony	wapień	
				naturalna	naturalna wypalana	krzemionkowy	wapienny		L	LL
K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
Cement portlandzki wieloskładnikowy <sup>d</sup>	CEM II/C-M	50 – 64					36 – 50			
Cement wieloskładnikowy	CEM VI (S-P)	35 – 49	31 – 59	–	6 – 20	–	–	–	–	–
	CEM VI (S-V)	35 – 49	31 – 59	–	–	–	6 – 20	–	–	–
	CEM VI (S-L)	35 – 49	31 – 59	–	–	–	–	–	6 – 20	–
	CEM VI (S-LL)	35 – 49	31 – 59	–	–	–	–	–	–	6 – 20

<sup>d</sup> liczba głównych składników innych niż klinkier jest ograniczona do dwóch, należy je deklarować przez odpowiednie oznaczenie cementu



## Zawartość wapienia w cemencie a głębokość karbonatyzacji zapraw [17] (próbki przechowywane przez 140 dni w pomieszczeniu klimatyzowanym; 20°C, 65% wilgotność powietrza, beleczki 40 x 40 x 160 mm)

Limestone content in cement vs mortar carbonation depth [17] (samples stored for 140 days in an air-conditioned room at 20°C and 65% air humidity, bars 40 x 40 x 160 mm)

towych jest wielkość stosunku w/c, szczególnie w przypadku cementów z udziałem wapienia, co bardzo dobrze ilustruje fotografia [17] i rysunek 9. Spadek wytrzymałości obserwowany w efekcie stosowania wapienia (zastąpienie klinkieru) można zneutralizować przez zmniejszenie współczynnika w/c (rysunek 9). W efekcie matryca cementowa jest mniej porowata (bardziej szczelna), przez co wykazuje mniejszą podatność na karbonatyzację i inne środowiskowe oddziaływania (fotografia) [17].

Wynika z tego, że w przypadku stosowania cementów zawierających wapień istotną rolę do spełnienia w składzie mieszanki betonowej (betonu) mają domieszki. Efektywność wykorzystania właściwości cementu w składzie betonu

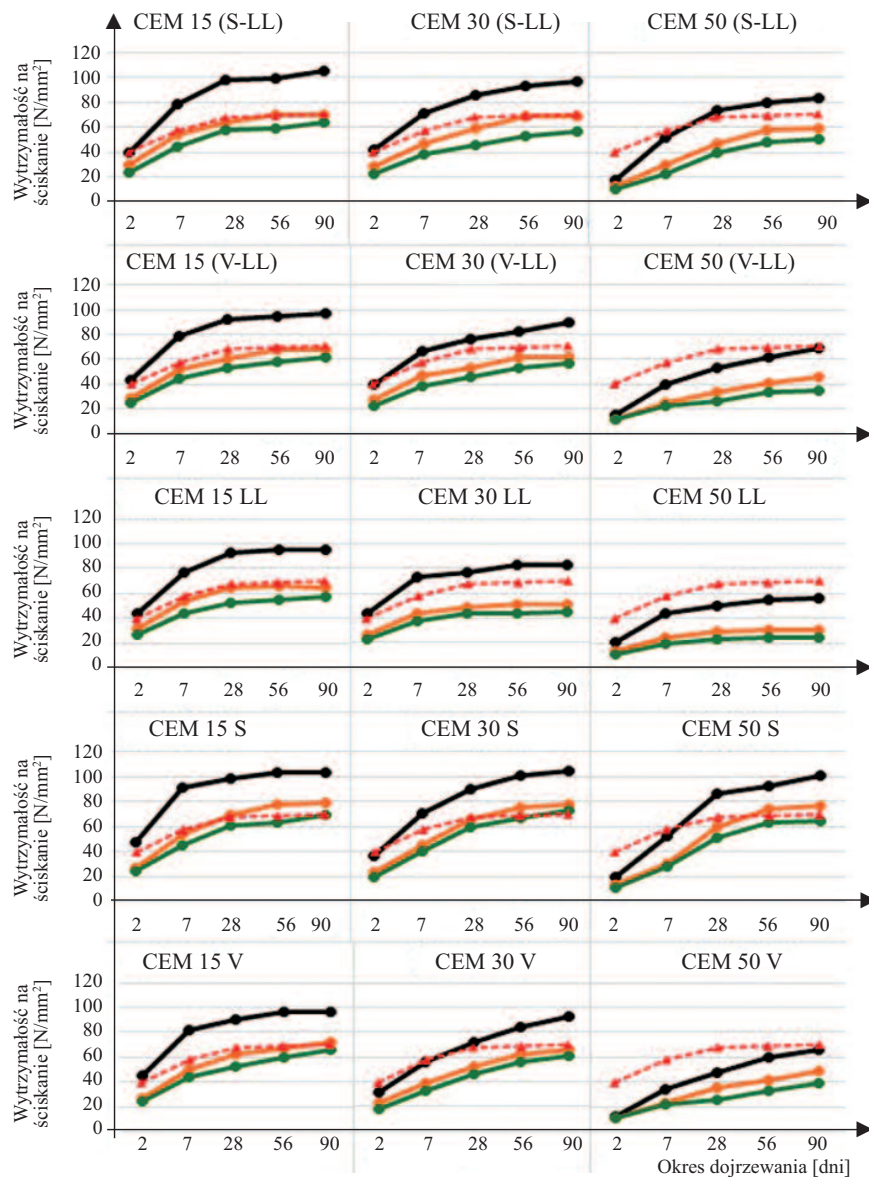
jest możliwa głównie dzięki zastosowaniu superplastyfikatorów. Pożądana byłaby poprawa dyspersji bardzo drobnych ziaren wapienia w składzie betonu (zaczynu cementowego). Istotna i ważna jest także kompatybilność domieszek w układzie z cementami trójskładnikowymi. Ta cecha w praktyce dotyczy wszystkich domieszek, które mogą być użyte w składzie mieszanki betonowej (betonu) w przypadku stosowania wieloskładnikowych cementów niskoemisyjnych, a mianowicie plastyfikatorów, superplastyfikatorów, domieszek przyspieszających proces twardnienia (zwiększenie wytrzymałości wczesnej), domieszek napowietrzających (zapewnienie mrozoodporności) oraz inhibitorów korozji stali zbrojeniowej (zabezpiecze-

nie zbrojenia w przypadku zwiększonej karbonatyzacji przy stosowaniu cementów niskoemisyjnych).

W ostatnich latach dużo miejsca w literaturze poświęcono trójskładnikowemu cementowi LC3 [23, 24], w którym aktywnym dodatkiem pucolanowym jest kalcynowana glina odpowiedniej jakości (wypalana poniżej temperatury topienia) o 15,0 ÷ 20% zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i wapień LL (L). W procesie wiązania i twardnienia zaprawy z cementu LC3 wykorzystywany jest efekt synergii między trzema podstawowymi składnikami – klinkierem portlandzkim, kalcynowaną gliną i wapieniem. O ile w cementach portlandzkich wapiennych CEM II/A, B-LL (L), maksymalna zawartość wapienia to 25% masy cementu, w przypadku cementu LC3 może wynosić do 40% [24]. Niestety taki układ kompozycji składu ma też wady, tj. dosyć dużą wodożądność, zmienną barwę cementu zależną od składu chemicznego gliny i temperatury kalcynacji oraz zwiększoną podatność na karbonatyzację (przy większej zawartości kalcynowanej gliny).

## Podsumowanie

Stosowanie wapienia (LL, L), jako głównego składnika cementu, daje wiele korzyści technologicznych, ekonomicznych i ekologicznych. Korzyści technologiczne, wynikające z właściwości cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A, B-LL i cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A, B-M (S-LL, V-LL), to zwiększona lub porównywalna z innymi cementami wytrzymałość wczesna oraz poprawa urabialności mieszanek betonowych i ograniczenie zjawiska „bleedingu” (wypływu wody na powierzchnię betonu) w świeżo zabudowanym betonie. Ważną rolę w kształtowaniu właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu mają domieszki. Zmniejszony stosunek w/c (stosowanie plastyfikatorów i superplastyfikatorów) to najefektywniejsza droga do poprawy wytrzymałości betonu, we wszystkich terminach dojrzewania, z użyciem cementów zawierających wapień jako główny składnik (20 ÷ 30%). Do korzyści ekonomicznych można zaliczyć zmniejszenie energochłonności procesu wytwa-



Oznaczenia: — w/c = 0,35; - - w/c = 0,50; — w/c = 0,55; - - ref. CEM I 52,5 R (w/c = 0,5)

**Rys. 9. Wpływ stosunku woda/cement (w/c) na wytrzymałość zapraw normowych**

*Fig. 9. Influence of w/c-ratio on compressive strength of standard mortars*

rzania cementu (mniejsza zawartość klinkieru w cemencie) przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych, bardzo dobrych i stabilnych właściwości cementu. Preferowanym rozwiązaniem technologicznym jest stosowanie oddzielnego przemiału poszczególnych głównych składników cementów trójskładnikowych. Ekologiczne aspekty produkcji cementów wapiennych przejawiają się w redukcji emisji dwutlenku węgla CO<sub>2</sub> i tlenków azotu NO<sub>x</sub> powstających w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego oraz ograniczeniu stosowania paliw kopalnych niezbędnych do syntezy klinkieru portlandzkiego.

## Literatura

- [1] WBCSD, Cement Sustainability Initiative, Getting the Numbers Right. Project Emissions Report. 2014.
- [2] Scrivener KL, Gartner EM. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. *Cem. Concr. Res.* 2018; 114: 2 – 26.
- [3] Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cem. and Concr. Res.* 2019; 124: 105826.
- [4] Giergiczny Z. Popiół lotny w składzie cementu i betonu, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. 2013. Gliwice.
- [5] Nieć M, Tchórzewska D. Złoza wapieni i kopalni wapiennych, w: R. Ney (Red.). *Surowce Skalne*. 2001: s. 122 – 125. Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN.
- [6] PN-EN 197-1:2012 Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

[7] PN-EN 197-5:2021 Cement – Część 5: Cementy portlandzkie wieloskładnikowe CEM II/C-M i wieloskładnikowe CEM VI.

[8] Dietrich N, Lipus K, Rickert J. Influence of limestone composition in cementon cement and concrete properties. *Concrete Technology Reports*. 2016 – 2018, VDZ Düsseldorf, 2019: 79 ÷ 88.

[9] Dhandapania Y, Santhanama M, Kaladharan G, Ramanathan S. Towards ternary binders involving limestone additions – A review. *Cem. and Concr. Res.* 2021; 143: 106396.

[10] Briki Y, Zajac M, Ben Haha M, Scrivener K. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age. *Cem. and Concr. Res.* 2021; 147.

[11] Giergiczny Z, Piechówka M, Sokołowski M. Cementy z dodatkiem kamienia wapiennego. *Materiały Budowlane*. 2009; 10: 30 ÷ 32.

[12] Gołaszewska M. Wpływ wapienia na kształtowanie się właściwości cementów wieloskładnikowych wapienno-żużlowych. Praca doktorska. Wydział Budownictwa, Gliwice, 2019.

[13] Zajac M, Rossberg A, Saout G, Lothenbach B. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cem. Concr. Compos.* 2014; 46: 99 – 108.

[14] Péra J, Husson S, Guilhot B. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*. 1999; 2: 99 – 105.

[15] Zajac M, Durdzinski P, Giergiczny Z, Ben Haha M. New insights into the role of space on the microstructure and the development of strength of multicomponent cements. *Cem. Concr. Compos.* 2021; 121: 104070.

[16] Giergiczny Z, Sokołowski M. Limestone as a component of composite cement, Non-traditional Cements and Concrete, 3rd International Symposium, Brno, 10-12 June, 2008, pp. 263 – 271.

[17] Glöckler J. Warsztaty tematyczne „Cementy wieloskładnikowe i dodatki mineralne do ich produkcji” 2-3 marca 2017 r., Instytut Badawczy VDZ, Dusseldorf.

[18] Boubekeur T, Boulekbache B, Aoudjane K, Ezziane K, Kadri E. Prediction of the durability performance of ternary cement containing limestone powder and ground granulated blast furnace slag. *Constr. Build. Mater.* 2019; 209: 215 – 221.

[19] Chłodziński S. Odporność cementu na agresję siarczanową w świetle badań długoterminowych. *Dni Betonu*, 2002.

[20] Chen CT, Yang WC. Mitigation of alkali-silica reaction in mortar with limestone addition and carbonation. *Sustain. Constr. Mater. Technol.* 2013.

[21] Panesar DK, Zhang R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. *Constr. Build. Mater.* 2020; 251.

[22] Diab AM, Elmoaty A, Elmoaty MA, Aly AA. Long term study of mechanical properties, durability and environmental impact of limestone cement concrete. *Alexandria Eng. J.* 2016; 55: 465 – 1482.

[23] Bishnoi SS, Martirena F, Scrivener K. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cem. and Concr. Res.* 2021; 149.

[24] Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cem. Concr. Res.* 2012; 42 (12): 1579–1589.

*Przyjęto do druku: 10.10.2022 r.*