

dr inż. Grażyna Bundyra-Oracz
dr inż. Dorota Siemaszko-Lotkowska

Składniki betonu - cement

Produkcja cementu

Cement jest to proszek, który po zarobieniu z wodą tworzy plastyczną masę, łatwą do formowania (zaczyn), wiążącą z czasem i stopniowo twardniejącą ze wzrostem wytrzymałości. Jest spoiwem hydraulicznym, które wiąże i twardnieje zarówno w wodzie jak i na powietrzu.

Jako wynalazcę cementu portlandzkiego uważa się Józefa Aspdina, który w 1824 roku opatentował sposób wytwarzania spoiwa z mieszaniny prażonego wapienia i gliny. Technologię udoskonalił Izaak Karol Johnson, który dobrał prawidłowe proporcje gliny i wapienia oraz określił korzystniejszą temperaturę prażenia mieszaniny w roku 1845, a następnie uzyskał patent na udoskonalenie wytwarzania cementu portlandzkiego w 1872 roku [1].

Składnikiem podstawowym cementu jest klinkier portlandzki. Surowcami do produkcji klinkieru portlandzkiego są materiały, które zapewniają uzyskanie namiaru surowcowego o odpowiednich proporcjach pomiędzy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Proces klinkieryzacji przeprowadzany jest w piecu obrotowym przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Piec do wypalania klinkieru <http://www.machineryandequipment.com/featured/kilns.html>

W procesie produkcji klinkieru portlandzkiego, zestaw surowcowy, składający się z wapienia, marglu, gliny i niewielkiego dodatku związków żelaza, przechodzi, w wyniku szeregu reakcji w klinkier.



Rys. 2. Klinkier portlandzki - zwarty spiek o małej porowatości, powstały w procesie termicznej przeróbki surowca mineralnego (<http://www.sevenseasshipsupply.com/cement-clinker.htm>)

Właściwości klinkieru portlandzkiego zależą od jego składu mineralnego i warunków wypalania, tj. od:

- temperatury w strefie spiekania
- czasu przebywania materiału w strefie spiekania
- szybkości chłodzenia klinkieru.

Skład klinkieru przedstawia odpowiednio tablica 1 i rysunek 2.

Tablica 1. Podstawowe fazy klinkieru portlandzkiego

Składnik	Nazwa składnika	Ilość składnika [%]
C ₃ S	krzemian trójwapniowy (alit)	55 ÷ 65
C ₂ S	krzemian dwuwapniowy (belit)	15 ÷ 25
C ₃ A	glinian trójwapniowy	8 ÷ 12
C ₄ AF	żelazoglinian czterowapniowy (brownmilleryt)	8 ÷ 12

Rodzaje cementów

Zasady klasyfikacji cementów

U podstaw klasyfikacji cementów leżą właściwości użytkowe materiału. Skład cementu stanowi podstawę do podziału cementów na rodzaje: portlandzki, portlandzki z dodatkami, hutniczy, pucolanowy.

Przyjął się podział dodatków na trzy grupy:

- materiały hydrauliczne
- materiały pucolanowe
- wypełniacze.

Dwa pierwsze wymienione wyżej to dodatki typu II, trzeci to dodatek typu I. Podział ten ma swoje uzasadnienie w chemizmie procesów twardnienia. Do dodatków hydraulicznych zalicza się przede wszystkim granulowane żużle wielkopieczowe. Są to materiały które mają utajone właściwości hydrauliczne, co oznacza, że pobudzone wiążą i twardnieją pod wodą w sposób analogiczny jak cement portlandzki. W wyniku reakcji z wodą powstają takie same fazy, jak w przypadku cementu portlandzkiego, a

największy udział ma faza C-S-H. Do materiałów pucolanowych zalicza się dodatki zawierające aktywną krzemionkę, np. popiół lotny krzemionkowy, pył krzemionkowy, które reagują z wodorotlenkiem wapnia w środowisku wodnym, a w wyniku reakcji powstaje faza C-S-H. Ostatnią grupę dodatków stanowią tak zwane wypełniacze. Są to materiały, które zachowują się obojętnie i nie reagują chemicznie z zaczynem. Do tej grupy zaliczono dawniej wapienie, których zwyczaj dodawania do cementu rozwinął się szczególnie we Włoszech i Francji [2]. Jednak węglan wapnia nie jest obojętnym składnikiem w betonie, niemniej w porównaniu z dodatkami pucolanowymi i dodatkami o utajonych właściwościach hydraulicznych, stopień przereagowania CaCO_3 jest znacznie mniejszy. Natomiast typowym wypełniaczem jest zmielony piasek kwarcowy, który w normalnej temperaturze praktycznie nie reaguje w zaczynie z jonami wapnia [1].

Stosowanie dodatków mineralnych do cementów jest uzasadnione z punktu widzenia zmniejszenia zużycia energii, zmniejszenia emisji CO_2 oraz zwiększenia trwałości betonu w zależności od zastosowania (patrz klasy ekspozycji betonu związane z oddziaływaniem środowiska – norma PN-EN 206-1 [3]) i modyfikacji właściwości reologicznych mieszanki betonowej (rysunek 3).



Rys. 3. Badanie konsystencji mieszanki betonowej – wpływ popiołu lotnego na urabialność mieszanki betonowej (http://www.unb.ca/civil/bremner/CIRCA/WebPages/Circa_6_Use_in_a.htm)

Udział cementów z dodatkami mineralnymi wynosił w Europie 62 % w 1999 roku, a w roku 2007 już 72,7 % [4]. W Polsce są cementownie, w których średnia zawartość klinkieru we wszystkich rodzajach cementów jest mniejsza od 60 %. Porównanie zużycia energii wypada zdecydowanie na korzyść produkcji cementów z dodatkami. Na przykład w przypadku dodatku żużla wielkopiecowego wynoszącego 50 % zużycie energii zmniejsza się około połowę. Te korzystne wyniki powodują że stosowanie dodatków mineralnych do cementu stale się rozszerza.

Cementy powszechnego użytku

W normie PN-EN 197-1 [5] przyjęto zasadę klasyfikacji cementów powszechnego użytku, dzieląc cementy na rodzaje w zależności od ilości i rodzaju dodatków mineralnych. W normie tej cementy dzieli się na pięć głównych rodzajów (tablica 2).

Tablica 2. Rodzaje cementów

Główne Rodzaje	Nazwy 27 wyrobów (rodzajów cementu powszechnego użytku)	Symbol	Skład (udział w procentach masy)										Składniki drugorzędne			
			Składniki główne													
			Klinkier	Żużel wielkopięcowy	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							
CEM I	Cement portlandzki	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEM II	Cement portlandzki żużłowy	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Cement portlandzki krzemionkowy	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Cement portlandzki pucolanowy	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-Q	65-31	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5		
	Cement portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5		
	Cement portlandzki łupkowy	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5		
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5		
	Cement portlandzki wapienny	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5		
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5		
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5		
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5		
	Cement portlandzki wieloskładni kowy	CEM II/A-M	80-94	----- 6-20 -----										0-5		
CEM II/B-M		65-79	----- 21-35 -----										0-5			
CEM III	Cement hutniczy	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
CEM IV	Cement pucolanowy	CEM IV/A	65-89	-	----- 11-35 -----										0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	----- 36-55 -----										0-5	
CEM V	Cement wieloskładni kowy	CEM V/A	40-64	18-30	-	----- 18-30 -----										0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	----- 31-50 -----										0-5

W tablicy 2 podano udział poszczególnych składników w cemencie. Udział klinkieru i dodatków mineralnych zamyka się do 100 %, natomiast zawartość gipsu odnosi się do tej całości.

Wydanie EN 197-1 z 2011 r. zdefiniowało dodatkowo cementy odporne na siarczyn – tablica 3 oraz wymagania w stosunku do nich – tablica 4.

Tablica 3. Cementy powszechnego użytku odporne na siarczany

Główne rodzaje	Nazwy siedmiu wyrobów (rodzaje cementów odpornych na siarczany)		Skład (udział w procentach masy) ^{a)}				
			Składniki główne				Składniki drugorzędne
			Klinkier K	Żużel wielkopiecowy S	Pucolana naturalna P	Pył krzemionkowy V	
CEM I	Cement portlandzki odporny na siarczany	CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 CEM I-SR 5	95-100	-	-	-	0-5
		CEM III/B-SR	20-34	66-80	-	-	0-5
CEM III	Cement hutniczy odporny na siarczany	CEM III/C-SR	5-19	81-95			0-5
		CEM IV/A-SR	65-79	-	21-35		0-5
CEM IV	Cement pucolanowy odporny na siarczany ^{b)}	CEM IV/B-SR	45-64	-	36-55		0-5

^{a)} Wartości w tablicy odnoszą się do sumy składników głównych i składników drugorzędnych
^{b)} W przypadku cementów pucolanowych odpornych na siarczany CEM IV/A-SR i CEM IV/B-SR, składniki główne inne niż klinkier powinny być deklarowane poprzez symbol w nazwie cementu

Tablica 4. Dodatkowe wymagania dla cementów powszechnego użytku odpornych na siarczany podane jako wartości charakterystyczne

Właściwość	Metoda badania	Rodzaj cementu	Klasa wytrzymałości	Wymagania ^{a)}
Zawartość siarczanów (jako SO ₃)	PN-EN 196-2	CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 CEM I-SR 5 ^{b)} CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤ 3,0 %
			42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 3,5 %
C ₃ A w klinkierze ^{c)}	PN-EN 196-2 ^{d)}	CEM I-SR 0	wszystkie	= 0 %
		CEM I-SR 3		≤ 3 %
		CEM I-SR 5		≤ 3 %
	- ^{e)}	CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR		≤ 9 %
Pucolanowość	PN-EN 196-5	CEM IV/A-SR CEM IV/B-SR	wszystkie	wynik pozytywny po 8 dniach

^{a)} Wymagania podano jako procent masy gotowego cementu lub klinkieru jak zdefiniowano w tablicy
^{b)} Dla specjalnych zastosowań cementy CEM I-SR 5 mogą być produkowane z większą ilością siarczanu. Wówczas wartość liczbowa większej zawartości siarczanu od wymaganej powinna być deklarowana na dokumencie dostawy
^{c)} Metoda badawcza wyznaczania zawartości C₃A w klinkierze z analizy gotowego cementu jest przygotowywana w CEN/TC51
^{d)} W przypadku CEM I dopuszczalne jest obliczenie zawartości C₃A w klinkierze na podstawie analizy chemicznej cementu. Zawartość C₃A powinna być obliczona zgodnie ze wzorem: C₃A = 2,65 A – 1,69 F
^{e)} Do czasu zakończenia opracowywania metody badania, zawartość C₃A w klinkierze powinna być określana na podstawie analizy klinkieru jako części wyrobu Zakładowej Kontroli Produkcji

Podział na klasy wytrzymałości cementu jest wspólny, z wyróżnieniem wytrzymałości wczesnej dla cementu CEM III. Klas jest dziewięć (tablica 5). Podklasa N dotyczy cementów o normalnej wytrzymałości wczesnej, natomiast R o wysokiej wytrzymałości wczesnej i jest określana po 2 dniach twardnienia, a wyjątkowo w przypadku cementów 32,5 L, 32,5 N i 42,5 L po 7 dniach. Wytrzymałość normowa

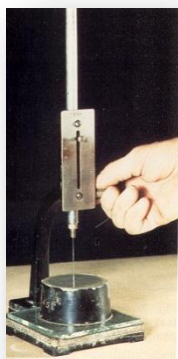
cementu jest określana po 28 dniach twardnienia. Wytrzymałość cementu bada się metodą według PN-EN 196-1 na zaprawie normowej.

Tablica 5. Wymagania mechaniczne i fizyczne

Klasa wytrzymałości	Wytrzymałość na ściskanie MPa			Początek czasu wiązania	Stalność objętości (rozszerzalność)
	po 2 dniach	po 7 dniach	po 28 dniach		
				min	mm
32,5 L ^a	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 N	-	≥ 16,0			
32,5 R	≥ 10,0	-			
42,5 L ^a	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	-			
42,5 R	≥ 20,0	-			
52,5 L ^a	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45
52,5 N	≥ 20,0	-			
52,5 R	≥ 30,0	-			

^a Klasa wytrzymałości określona tylko dla cementów CEM III

Norma PN-EN 197-1 określa wymagania w stosunku do początku czasu wiązania, oznaczanego zgodnie z PN-EN 196-3 z zastosowaniem aparatu Vicata (rysunek 4), natomiast nie określa wymagań względem końca czasu wiązania.



Rys. 4. Aparat Vicata do badania czasu wiązania cementu.

Cementy specjalne

Cementy specjalne objęte są normą PN-B-19707 [6]. Norma ta wyróżnia następujące rodzaje cementów specjalnych:

- cement o niskim cieple hydratacji LH
- cement o wysokiej odporności na siarczany HSR
- cement niskoalkaliczny NA.

Cementy specjalne muszą spełniać wymagania normy PN-EN 197-1 oraz dodatkowe wymagania zawarte w PN-B-19707, a przedstawione w poniższych tablicach.

Tablica 6. Cement o niskim ciepłe hydratacji LH

Rodzaj cementu	Wymagania
CEM I do CEM V	ciepło hydratacji po 41 godzinach poniżej 270 J/g (oznaczone metodą semiadiabatyczną według PN-EN 196-9)
	ciepło hydratacji po 7 dniach poniżej 270 J/g (oznaczone metodą rozpuszczania według PN-EN 196-8)

Tablica 7. Cement o wysokiej odporności na siarczany HSR

Rodzaj cementu	Wymagania	Metody badań
CEM I	$C_3A \leq 3,0 \%$ $Al_2O_3 \leq 5,0 \%$ Odporność na agresję siarczanową wyrażona jako wartość ekspansji Na_2SO_4 po 52 tygodniach $X \leq 0,5 \%$	PN-EN 196-2 PN-B-19707 Załącznik C
CEM II/B-V	$V \geq 25 \%$ Odporność na agresję siarczanową wyrażona jako wartość ekspansji Na_2SO_4 po 52 tygodniach $X \leq 0,5 \%$	PN-EN 196-2 PN-B-19707 Załącznik C
CEM III	$S \geq 55 \%$ Odporność na agresję siarczanową wyrażona jako wartość ekspansji Na_2SO_4 po 52 tygodniach $X \leq 0,5 \%$	PN-B-19707 Załącznik D PN-B-19707 Załącznik C
CEM IV	$(V + D) \geq 25 \%$ Odporność na agresję siarczanową wyrażona jako wartość ekspansji Na_2SO_4 po 52 tygodniach $X \leq 0,5 \%$	PN-EN 196-2 PN-B-19707 Załącznik C

Tablica 8. Cement niskoalkaliczny NA

Rodzaj cementu	Wymagania	Metody badań
CEM I CEM II CEM IV CEM V	$Na_2O_{eq} \leq 0,60 \%$	PN-EN 196-2
CEM II/B-S	$Na_2O_{eq} \leq 0,70 \%$	PN-EN 196-2
CEM III/A	$S \leq 49 \%$ i $Na_2O_{eq} \leq 0,95 \%$	PN-B-19707 Załącznik D + PN-EN 196-2
	$S \geq 50 \%$ i $Na_2O_{eq} \leq 1,10 \%$	
CEM III/B	$Na_2O_{eq} \leq 2,00 \%$	PN-EN 196-2
CEM III/C	$Na_2O_{eq} \leq 2,00 \%$	PN-EN 196-2

Inne cementy specjalne

Inne cementy specjalne mają szczególne zastosowania i często wytwarza się je niekonwencjonalnymi metodami lub też z nietypowych surowców.

Cement glinowy

Cement glinowy wytwarza się przez spiekanie lub topienie mieszaniny wapnienia z boksytom lub wodorotlenkiem glinu. Ma zastosowanie głównie do wytwarzania

betonów ogniotrwałych. W Polsce cement glinowy jest produkowany przez cementownię Górka k/Trzebini. Jego skład i właściwości określa norma PN-EN 14647 [7]. W porównaniu do cementów powszechnego użytku charakteryzuje się:

- wysoką zawartością Al_2O_3 (40% do 80%)
- niską zawartością krzemionki SiO_2 (do 8%).

Główną fazą jest glinian jednowapniowy CA. Podczas hydratacji powstają hydraty glinianów wapniowych o małej gęstości. Powoduje to, że stwardniały zaczyn charakteryzuje się znaczną porowatością. Aby temu zapobiec, stosuje się niski współczynnik w/c.

Cement glinowy charakteryzuje się:

- bardzo szybkim przyrostem wytrzymałości, nawet w temperaturze $0^{\circ}C$
- wysoką wartością ciepła twardnienia, zbliżoną do cementów portlandzkich szybkotwardniejących
- wysoką odpornością na działanie różnych środowisk agresywnych; jest odporny na siarczany, na działanie chlorków i słabych roztworów kwasów mineralnych.

Produkty hydratacji cementu glinowego: wodorotlenek glinu, gliniany wapniowe są rozpuszczalne w roztworach wodnych wodorotlenków sodu i potasu. Jego stosowanie wymaga użycia kruszyw niezawierających rozpuszczalne alkalia.

Cement biały

Cement biały objęty normą PN-90/B – 30010 [8] ma zastosowanie:

- do betonów architektonicznych (względy estetyczne)
- do produkcji cementów kolorowych.



Rys. 5. Zastosowanie cementu białego

(<http://www.onlinetips.org/architectural-concrete>)

Zabarwienie cementu jest wynikiem absorpcji światła w widzialnej części widma, co wiąże się z obecnością jonów metali grup przejściowych: Fe (przede wszystkim), Cr, Mn. Klinkier cementu białego przygotowuje się z czystych surowców, przede wszystkim nie zawierających Fe_2O_3 i Mn_2O_3 . Cechą różniącą cement biały od cementów powszechnego użytku jest mała zawartość brownmillerytu C_4AF (od 0,6 do 1,5%).

Tablica 9. Zawartość żelaza w cementach białych

Pochodzenie cementu	Zawartość żelaza w przeliczeniu na Fe ₂ O ₃ [%]	Stopień białości [%]
Włochy (Italcementi)	0,18	89
Wielka Brytania	0,26	86
Francja (Lafarge)	0,29	85
Niemcy	0,30	82

Cementy ekspansywne

Koncepcja technologii cementów ekspansywnych opiera się na takim zwiększeniu rozszerzalności zaczynu, aby równoważyła lub przewyższała skurcz suszenia, związany z ubytkiem wody i zagęszczaniem się żelu. W celu zwiększenia pęcznienia betonu w okresie dojrzewania w wodzie wykorzystuje się reakcje wiążące się ze wzrostem objętości zaczynu.

Wzrost objętości zaczynu związany jest z powstawaniem:

- ettringitu (przede wszystkim)
- portlandytu Ca(OH)₂
- brucytu według reakcji $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$.

Technologia wytwarzania cementów ekspansywnych opiera się na wprowadzeniu specjalnych dodatków:

- faz glinianowych, np. kompleks Kleina
- faz siarczanowych (gips lub anhydryt)
- wapna.

Cementy szybkotwardniejące i szybkowiązące

Zwiększenie tempa twardnienia cementów szybkotwardniejących i szybkowiąjących osiąga się poprzez:

- zwiększenie zawartości alitu
- zwiększenie zawartości C₃A
- zwiększenie stopnia rozdrobnienia celem uzyskania powierzchni właściwej 5500 cm²/g mierzonej według PN-EN 196-6 z zastosowaniem aparatu Blaine'a.



Rys. 6. Aparat Blaine'a do badania powierzchni właściwej cementu.

Właściwości cementów szybkotwardniejących i szybkowiąjących są następujące:

- krótki czas wiązania (kilkanaście minut)
- wysoka wytrzymałość wczesna:
20 MPa po 2h

40 MPa po 7h
70 MPa po 1 dniu.

Cement wiertniczy

Podstawową właściwością cementu wiertniczego jest zachowanie płynności zaczynu przez długi okres jego pompowania na duże głębokości. Cechy cementu wiertniczego to:

- nie zawiera C_3A
- zawartość C_4AF do 24%
- nieduży stopień rozdrobnienia; od 2400 do 2800 cm^2/g wg Blaine'a.

Dodatkowa modyfikacja cementu wiertniczego polega na zastosowaniu różnych dodatków:

- opóźniacze
- plastyfikatory
- środki zapobiegające powstawaniu piany
- popiołu lotnego
- żużla hutniczego.

Odniesienia literaturowe i normatywne

1. Kurdowski W., *Chemia Cementu i Betonu*, Wydawnictwo Polski Cement i Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010
2. Baron J., Douvre Ch., *World Cement*, 18, 100, 1987
3. PN-EN 206-1 – *Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność*
4. Dane Cembureau podane w publikacji [1]
5. PN-EN 197-1 – *Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*
6. PN-B-19707 - *Cement – Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności*
7. PN-EN 14647 - *Cement glinowo – wapniowy – Skład, wymagania i kryteria zgodności*
8. PN-90/B – 30010 – *Cement portlandzki biały*