

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI CEMENTŮ S VÁPENCEM

Theodor Staněk, Martin Boháč, Vladimír Persaň, Petr Urbánek

*Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno,
stanek@vustah.cz*

Abstrakt

Vápenec je vhodnou náhradou ekonomicky méně příznivého portlandského slínku v portlandských směsných cementech. Ukazuje se, že vápenec v cementu plní nejen funkci velmi jemného plniva, ale může působit i jako reakční složka. V této práci byly sledovány vlastnosti laboratorně připravených portlandských cementů s vápencem. Cementy byly připraveny ze dvou druhů vápenců a dvou druhů slínek s odstupňovaným obsahem vápence až do 30 hm. %. Jeden z vápenců měl vysoký obsah CaCO_3 a druhý nízký. Slínky se odlišovaly výrazným rozdílem v obsahu C_3A . Byl sledován vliv vápenců na technologické vlastnosti cementů, na průběh hydratace a také dopad odděleného a společného mletí vápence a slínku.

Úvod

Současný rozvoj ve výrobě cementu je stále více ovlivňován na jedné straně ekologickými a ekonomickými aspekty a na druhé straně zvyšujícími se požadavky zákazníka na kvalitu cementových výrobků. Mezi hlavní snahy producentů patří optimální využívání primárních surovinových zdrojů, zpracovávání druhotných a odpadních surovin, sekundárních energetických zdrojů a dosažení vysoké kvality a trvanlivosti cementových výrobků. Jednou z celosvětově používaných náhrad za energeticky a ekologicky méně výhodný portlandský slínek při výrobě cementu se stal vápenec a tento trend se rozšiřuje i u našich výrobců. Stále jsou však pochyby týkající se vlastností cementů s vysokým obsahem vápence [1].

1 Příprava a metodika

1.1 Společné mletí

Portlandské cementy s vápencem byly připraveny kombinací dvou průmyslových slínek a dvou vápenců. Vápence pochází z jednoho lomu a oba splňují požadavky pro kategorii LL podle normy ČSN EN 197-1. Vápenec s označením K má vysoký obsah CaCO_3 (94,6 hm.%) a vápenec s označením T je znečištěn zejména rohovcem a má 79,0 hm. % CaCO_3 . Slínky pochází ze dvou cementáren a mají vysoký obsah alitu (C_3S). Zásadně se liší obsahem C_3A , který byl stanoven mikroskopicky. Slínek s označením M obsahuje 7,0 hm.% C_3A a slínek s označením C 18,5 hm. % C_3A . Nejprve byly připraveny dva srovnávací standardní cementy pouze s přídavkem regulátoru tuhnutí (energósádovec), které byly pomlety na cca $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ a přitom byla měřena doba mletí. Přídavek energósádovce v případě slínku M byl 5 hm. % a v případě slínku C 6 hm. %. Další cementy s odstupňovaným množstvím vápence byly již mlety podle stanoveného času při mletí příslušného standardu. Základní údaje o těchto cementech uvádí tabulka 1 a 2.

Tabulka 1: Složení vápencových cementů se slínkem M v hm. %, jejich měrná hmotnost v kg/m^3 a měrný povrch v m^2/kg (společné mletí)

Označení cementu	M	M-LL10K	M-LL20K	M-LL30K	M-LL10T	M-LL20T	M-LL30T
Slínek M	100	90	80	70	90	80	70
Vápenec K	0	10	20	30	0	0	0
Vápenec T	0	0	0	0	10	20	30
Měrná hmotnost	3087	3048	3009	2970	3052	3017	2981
Měrný povrch	351	382	410	451	397	439	466

Tabulka 2: Složení vápencových cementů se slínkem C v hm. %, jejich měrná hmotnost v kg/m³ a měrný povrch v m²/kg (společné mletí)

Označení cementu	C	C-LL10K	C-LL20K	C-LL30K	C-LL10T	C-LL20T	C-LL30T
Slínek C	100	90	80	70	90	80	70
Vápenec K	0	10	20	30	0	0	0
Vápenec T	0	0	0	0	10	20	30
Měrná hmotnost	3075	3037	2999	2961	3041	3006	2972
Měrný povrch	349	398	436	469	411	458	509

1.2 Oddělené mletí

V druhé části experimentů byly portlandské cementy s vápencem připraveny kombinací dvou průmyslových slínek použitých v první části a průmyslově mletého vysokoprocenního vápenec dvou jemnostních druhů. Vápenec druh 7 měl měrný povrch 372 m²/kg a vápenec druh 9 měl 484 m²/kg. Nejprve byly připraveny dva srovnávací standardní cementy pouze s přidavkem regulátoru tuhnutí (energósádovec), které byly pomlety na cca 360 m²/kg. Přídavek energósádovce činil stejně jako v předchozím případě u slínku M 5 hm. % a u slínku C 6 hm. %. Další cementy s odstupňovaným množstvím vápence byly připraveny homogenizací. Základní údaje o těchto cementech uvádí tabulka 3 a 4.

Tabulka 3: Složení vápencových cementů se slínkem M v hm. %, jejich měrná hmotnost v kg/m³ a měrný povrch v m²/kg (oddělené mletí)

Označení cementu	M II	M-LL10-7	M-LL20-7	M-LL30-7	M-LL10-9	M-LL20-9	M-LL30-9
Slínek M	100	90	80	70	90	80	70
Vápenec druh 7	0	10	20	30	0	0	0
Vápenec druh 9	0	0	0	0	10	20	30
Měrná hmotnost	3087	3048	3009	2970	3048	3009	2970
Měrný povrch	362	363	364	365	374	386	399

Tabulka 4: Složení vápencových cementů se slínkem C v hm. %, jejich měrná hmotnost v kg/m³ a měrný povrch v m²/kg (oddělené mletí)

Označení cementu	C II	C-LL10-7	C-LL20-7	C-LL30-7	C-LL10-9	C-LL20-9	C-LL30-9
Slínek C	100	90	80	70	90	80	70
Vápenec druh 7	0	10	20	30	0	0	0
Vápenec druh 9	0	0	0	0	10	20	30
Měrná hmotnost	3075	3037	2999	2961	3037	2999	2961
Měrný povrch	365	365	366	367	377	389	401

2 Výsledky

2.1 Stanovení technologických vlastností

Z cementů byly připraveny trámečky z cementových malt podle normy ČSN EN 196-1 "Metody zkoušení cementu – Stanovení pevnosti", u nichž byly stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku po 2, 7, 28, 56 a 90 dnech hydratace (viz. tab. 5 – 8). Výsledky pevností v tlaku pro cementy připravené společným mletím jsou uvedeny také graficky na obr. 1 a 2 a výsledky pro cementy připravené homogenizací odděleně pomletých komponent na obr. 3 a 4.

Tabulka 5: Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku vápencových cementů se slínkem M v MPa (společné mletí)

Cement	1 den		2 dny		7 dní		28 dní		56 dní		90 dní	
	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak
M	4,3	17,5	5,4	28,1	6,5	45,7	7,2	58,5	7,2	60,3	7,5	60,6
M-LL10K	3,9	15,8	4,9	25,9	6,6	43,7	8,1	52,7	7,5	55,1	7,4	55,0
M-LL20K	3,6	12,8	4,7	22,8	6,2	38,5	7,8	45,2	7,5	46,5	7,5	47,4
M-LL30K	2,9	11,1	3,9	19,2	5,8	31,8	6,2	37,7	6,5	40,8	5,8	41,6
M-LL10T	3,7	15,2	5,2	26,0	6,4	43,9	7,5	51,7	7,5	54,7	7,6	55,8
M-LL20T	3,2	13,2	4,5	23,9	6,1	40,3	7,1	49,0	7,4	50,4	7,3	49,9
M-LL30T	2,9	9,8	4,3	19,9	5,4	33,0	6,6	38,7	6,9	41,9	6,8	41,9

Tabulka 6: Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku vápencových cementů se slínkem C v MPa (společné mletí)

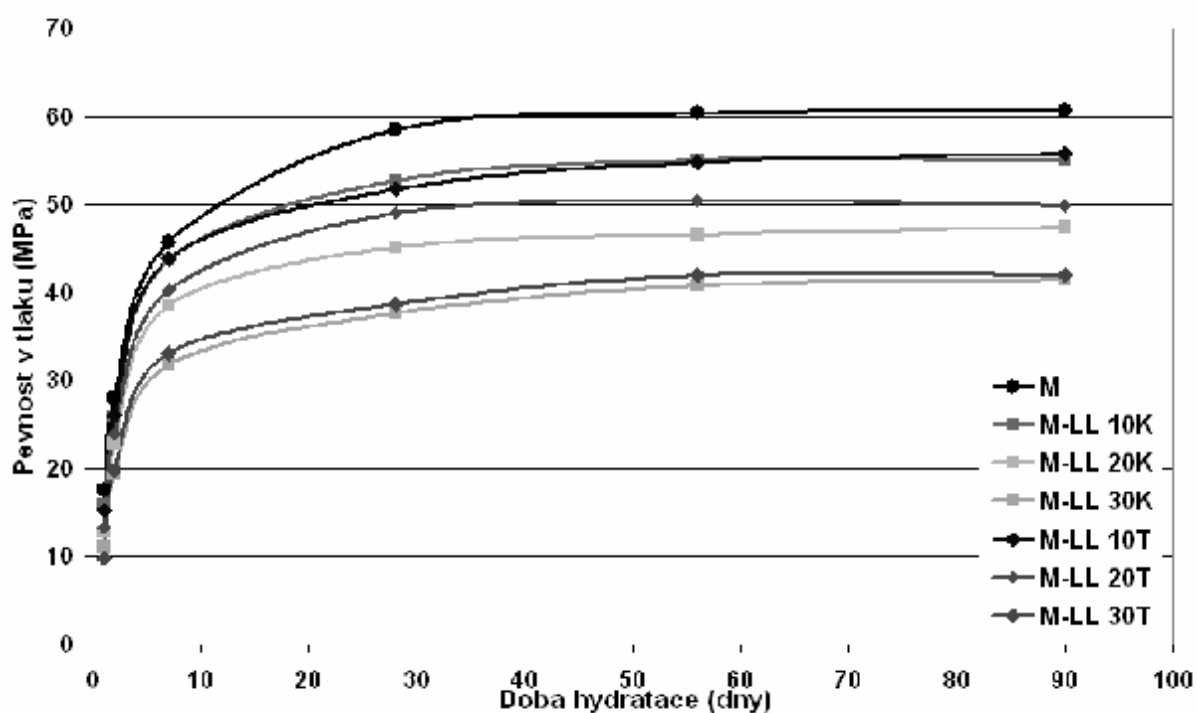
Cement	1 den		2 dny		7 dní		28 dní		56 dní		90 dní	
	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak
C	4,0	21,8	5,5	35,1	8,0	53,9	8,6	62,2	8,2	66,1	7,1	68,3
C-LL10K	5,1	20,4	5,5	31,0	7,7	47,8	8,5	58,3	8,7	60,6	8,2	62,2
C-LL20K	4,4	21,7	6,0	31,9	6,8	45,0	8,2	52,3	8,0	56,2	8,3	57,2
C-LL30K	4,2	17,1	4,9	26,6	6,2	38,3	7,2	42,9	7,2	45,8	7,6	46,9
C-LL10T	4,6	22,5	6,1	35,8	7,5	51,5	8,2	59,8	8,3	62,6	8,3	63,5
C-LL20T	4,2	18,4	5,7	31,3	7,3	46,2	8,6	53,4	7,1	55,2	7,3	55,4
C-LL30T	3,6	16,7	4,8	27,1	6,3	39,2	7,3	43,0	7,0	47,1	7,6	46,5

Tabulka 7: Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku vápencových cementů se slínkem M v MPa (oddělené mletí)

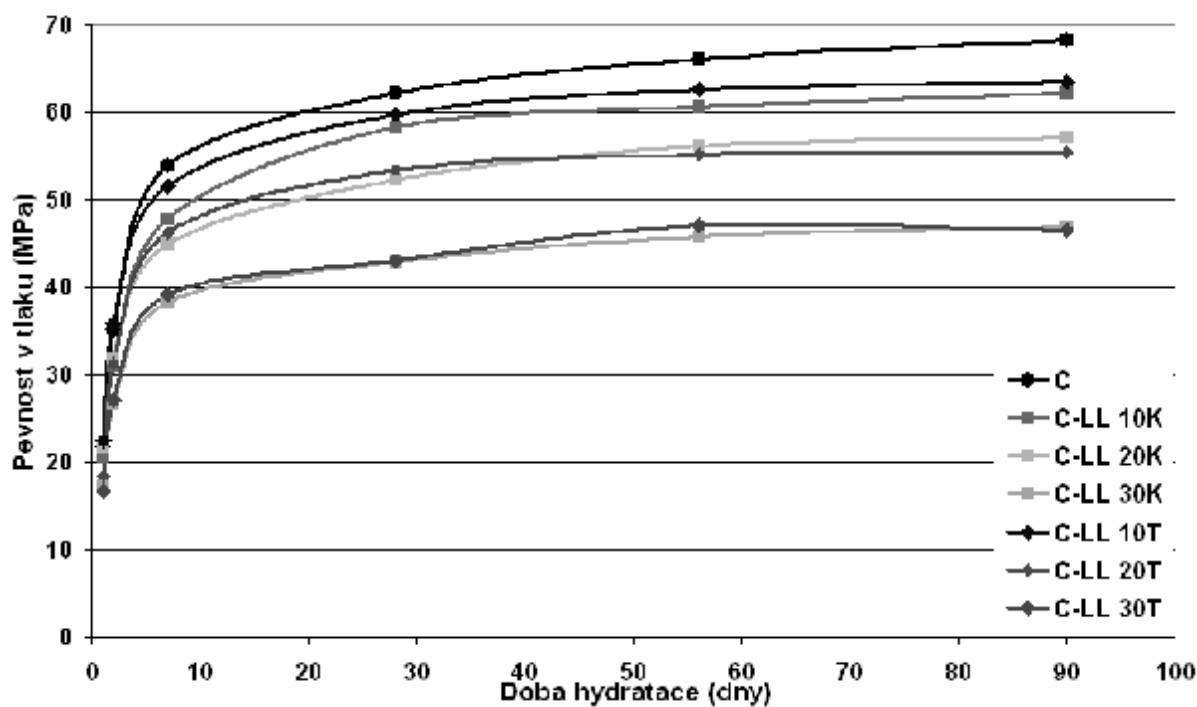
Cement	1 den		2 dny		7 dní		28 dní		56 dní		90 dní	
	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak
M II	3,5	17,4	5,3	28,0	6,7	45,1	7,3	56,5	8,0	59,6	7,2	60,5
M-LL10-7	3,1	14,1	5,3	25,0	6,5	42,6	7,3	51,0	7,6	54,1	7,8	56,2
M-LL20-7	2,7	11,2	4,5	20,5	6,3	37,4	7,0	44,4	7,2	46,0	7,2	47,5
M-LL30-7	2,5	9,5	4,1	16,9	5,6	31,4	6,7	39,9	6,2	40,2	6,6	40,5
M-LL10-9	3,7	15,5	5,5	25,3	6,5	43,8	7,9	51,7	7,7	55,3	8,0	56,0
M-LL20-9	3,4	12,5	4,7	21,9	5,9	37,9	7,5	45,5	7,3	46,9	6,9	47,9
M-LL30-9	2,6	9,9	3,6	18,1	5,0	31,7	6,3	40,8	6,7	42,8	6,2	42,6

Tabulka 8: Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku vápencových cementů se slínkem C v MPa (oddělené mletí)

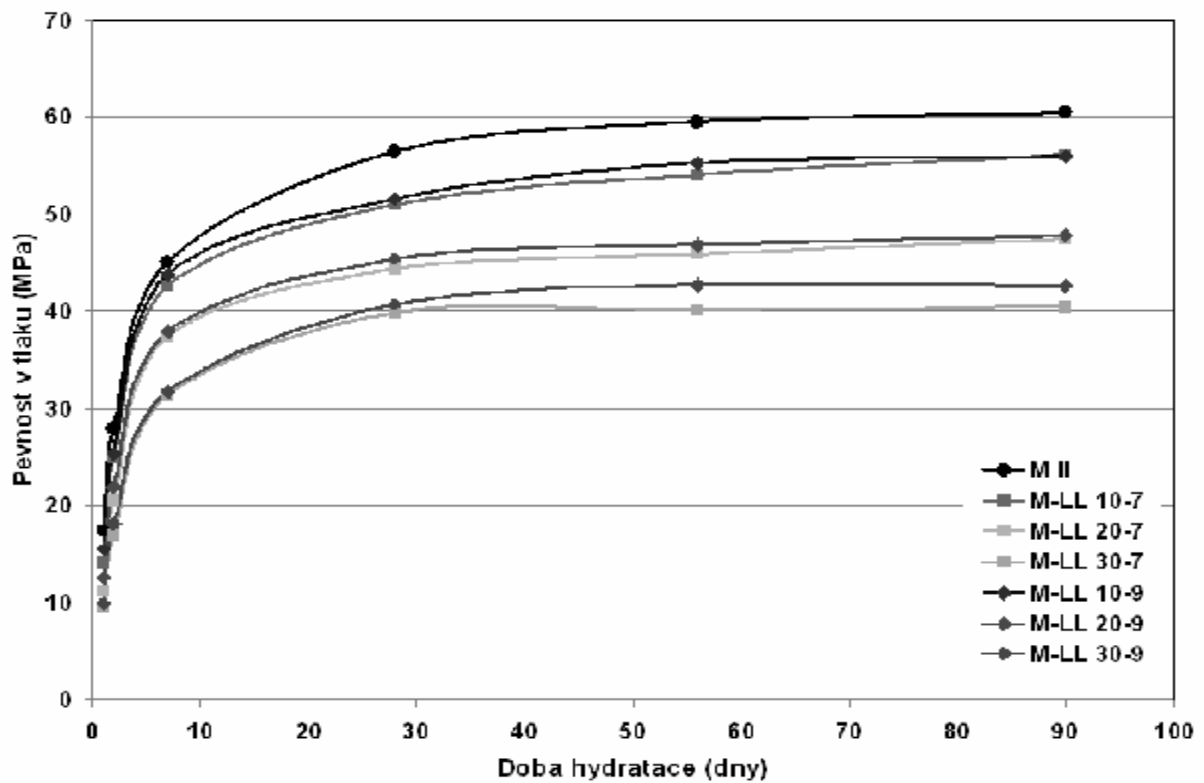
Cement	1 den		2 dny		7 dní		28 dní		56 dní		90 dní	
	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak	Ohyb	Tlak
C II	4,6	22,1	5,9	33,4	7,9	49,5	8,2	59,8	7,6	61,5	7,8	63,2
C-LL10-7	4,2	18,4	5,2	30,0	7,3	46,4	8,4	56,2	8,8	59,3	7,6	61,1
C-LL20-7	3,7	16,7	5,0	25,4	7,2	42,1	8,1	50,7	8,1	53,3	6,6	54,6
C-LL30-7	3,1	13,0	4,0	20,4	5,7	33,8	7,1	43,0	7,4	44,9	6,7	46,4
C-LL10-9	3,9	19,4	5,4	29,2	7,3	47,0	7,3	57,4	8,0	59,0	8,5	60,6
C-LL20-9	3,4	15,2	4,4	25,9	6,5	41,2	8,3	50,8	7,6	53,0	7,8	55,1
C-LL30-9	2,7	11,6	4,5	21,7	6,1	36,0	7,7	44,2	7,6	45,2	7,2	46,6



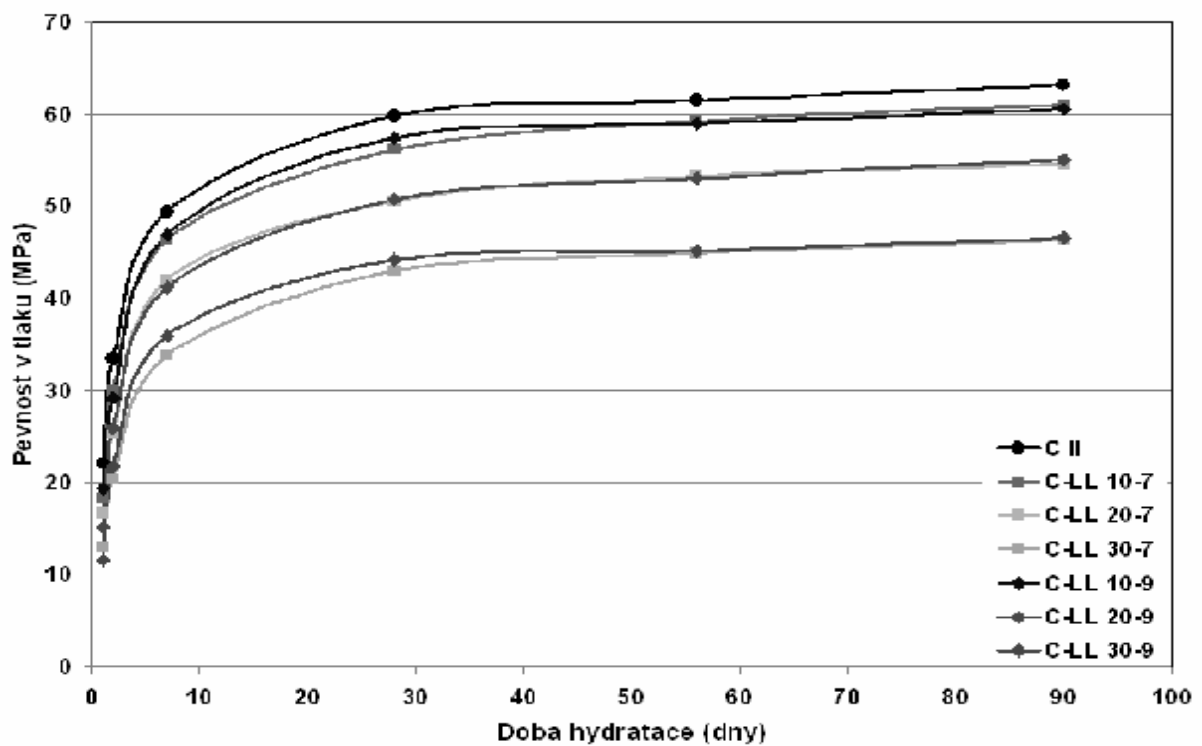
Obr. 1: Pevnost v tlaku u cementů připravených ze slínku M – společné mletí



Obr. 2: Pevnost v tlaku u cementů připravených ze slínku C – společné mletí

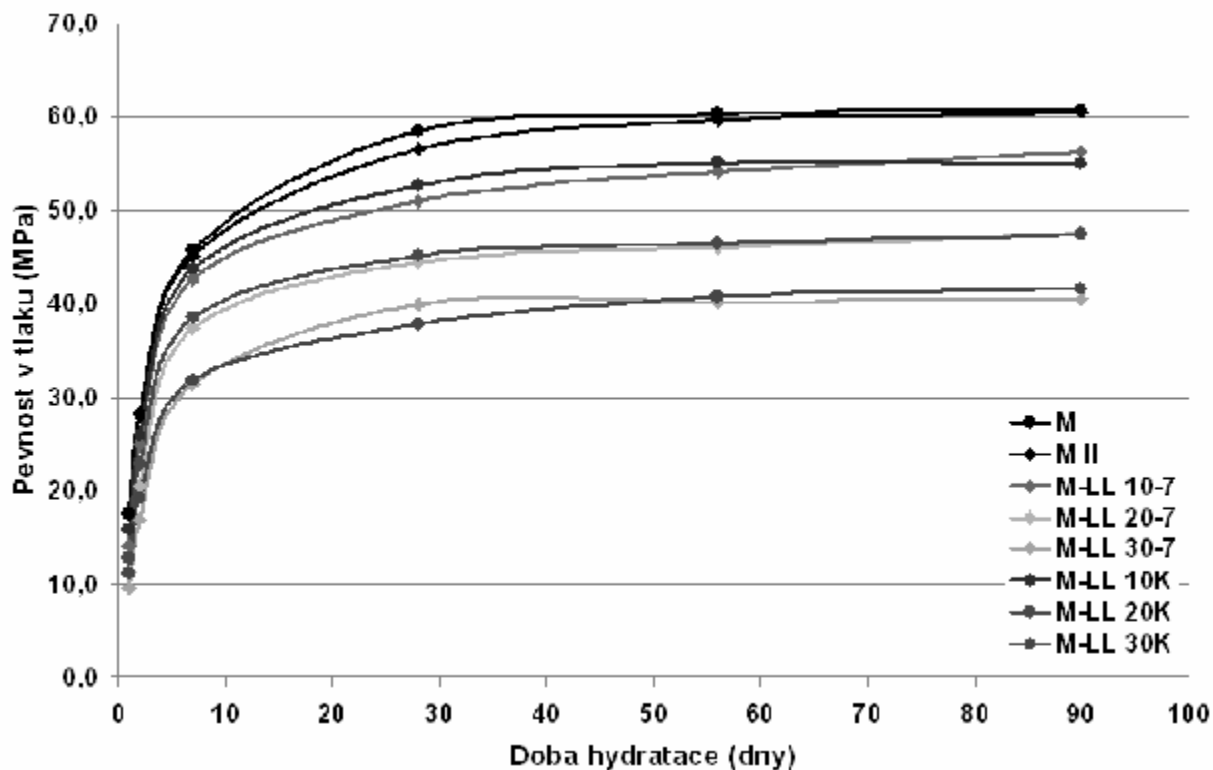


Obr. 3: Pevnost v tlaku u cementů připravených ze slínku M – oddělené mletí



Obr. 4: Pevnost v tlaku u cementů připravených ze slínku C – oddělené mletí

Na obr. 5 je vyneseno porovnání pevností z hlediska odlišného způsobu přidávání vápence do cementů ze slínku M.

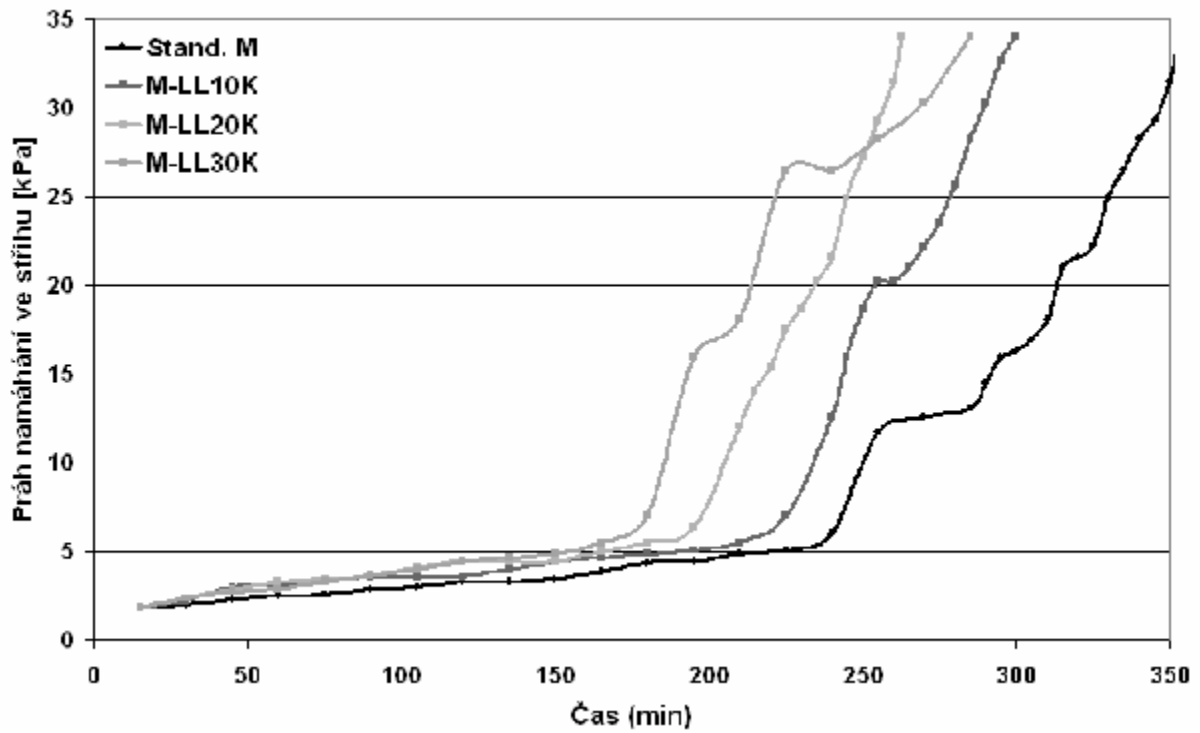


Obr. 5: Porovnání pevností v tlaku u cementů ze slínku M s odlišnou přípravou

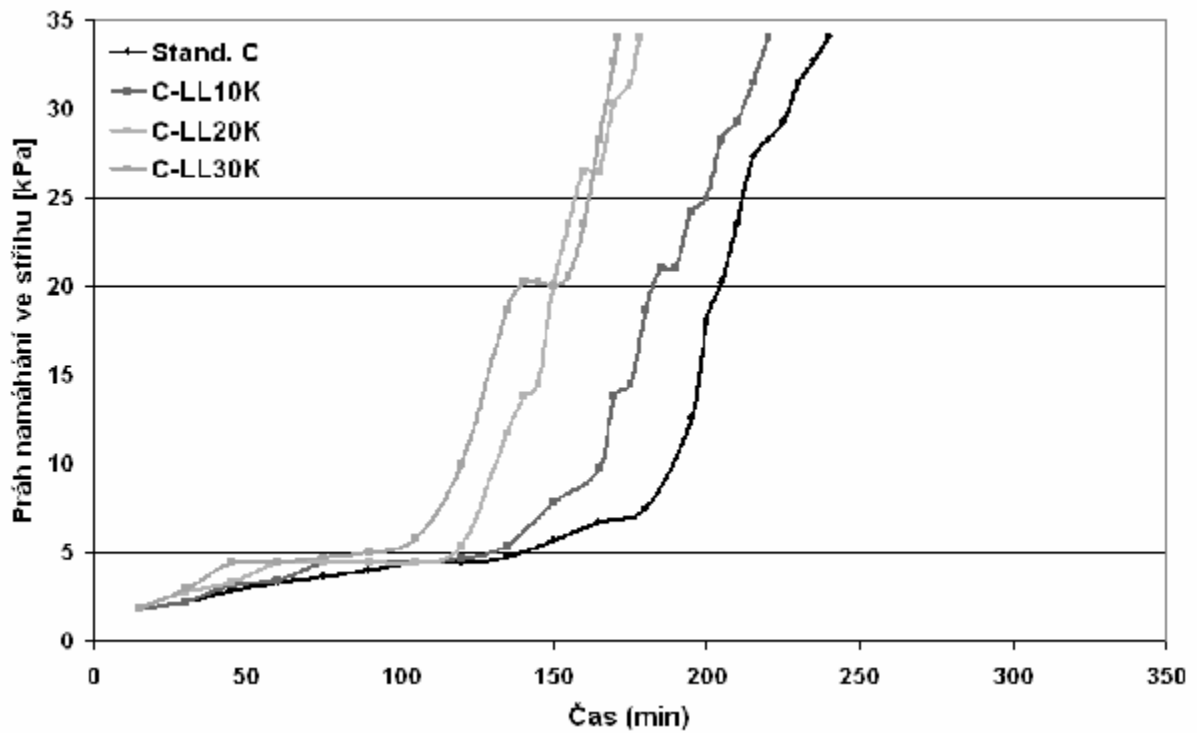
Stanovení normální konzistence podle ČSN EN 196-3 nevykázalo žádné zvláštní rozdíly mezi jednotlivými cementy i přes výrazně odlišné měrné povrchy cementů a velký rozdíl v obsazích vápence.

Při detailním sledování tuhnutí metodou podle Tussenbrocka (viz. obr. 6 a 7) bylo zjištěno, že se vzrůstajícím obsahem vápence, a tedy i měrného povrchu, dochází k urychlování počátku tuhnutí. Cementy ze slínku C vykazují dřívější tuhnutí než cementy ze slínku M.

Objemová stálost všech cementů stanovená podle ČSN EN 196-1 vyhovuje požadavkům normy ČSN EN 197-1.



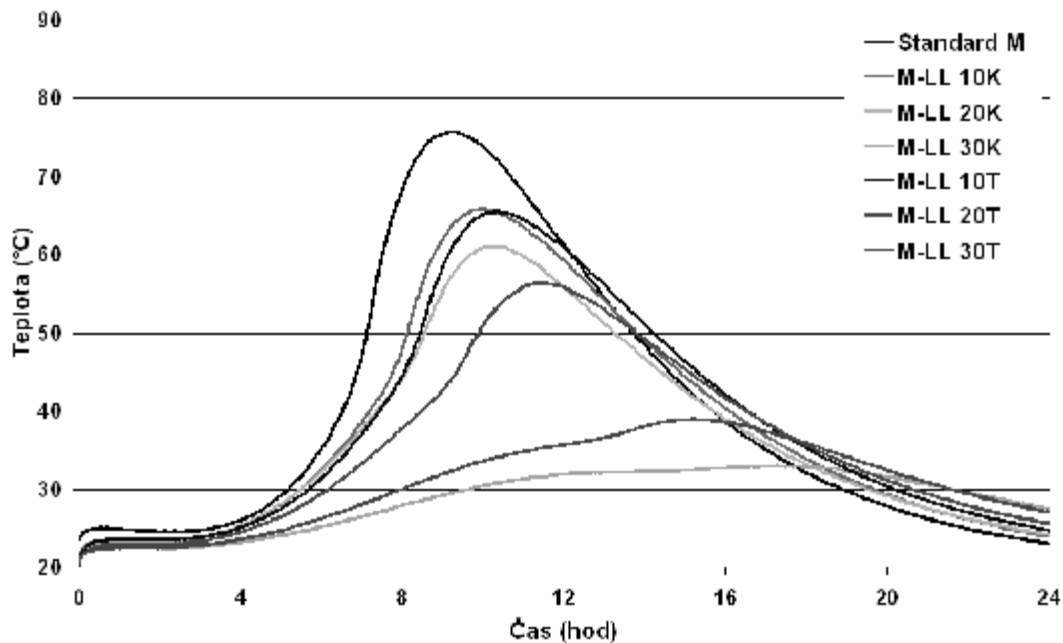
Obr. 6: Průběh tuhnutí u cementů ze slínku M – společné mletí



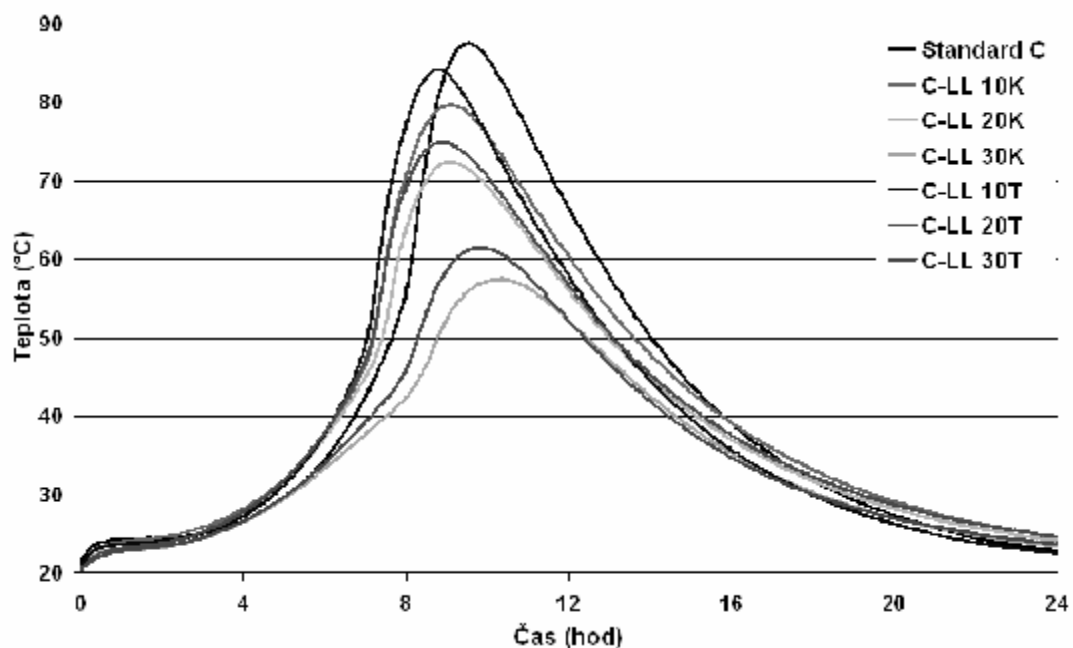
Obr. 7: Průběh tuhnutí u cementů ze slínku C – společné mletí

3.1 Kalorimetrická měření

Průběh teploty při hydrataci cementových past z připravených cementů (viz. obr. 8 a 9) byl stanoven v semiadiabatickém kalorimetru [2], jehož podmínky splňují normu ČSN EN 196-9. Kalorimetrická křivka udává informace o intenzitě hydratace a rychlosti průběhu hydratace.



Obr. 8: Průběh hydratace cementových past M zaznamenaný semiadiabatickou kalorimetrií – společné mletí



Obr. 9: Průběh hydratace cementových past C zaznamenaný semiadiabatickou kalorimetrií- společné mletí

Stanovení hydratačního tepla rozpouštěcí metodou podle ČSN EN 196-8 (viz. tab. 9) ukazuje, že cementy s 20 % vápence dosahují hodnot pro cementy s nízkým hydratačním teplem podle ČSN EN 197-4 a cementy s 30% vápence dosahují hodnot pro cementy s velmi nízkým hydratačním teplem podle EN 14216.

Tabulka 9: Stanovení hydratačního tepla u vybraných cementů připravených společným mletím po 7 dnech hydratace v kJ/kg

Cement	M	M-LL10K	M-LL20K	M-LL30K	C	C-LL10K	C-LL20K	C-LL30K
Hydratační teplo (kJ/kg)	343	295	246	196	345	280	233	186

3 Závěr

Vlastnosti připravených portlandských cementů s vápencem významně ovlivnil použitý druh slínku a ne rozdílnosti ve vlastnostech použitých vápenců.

Slínek M lze popsat jako výrazněji rekrystalovaný, s velkými krystaly alitu, vypálený z nízkoreaktivní surovinové moučky a se středním obsahem C_3A , tedy z hlediska hydraulické aktivity je to slínek „pomalý“. Počáteční pevnosti z něho připraveného cementu jsou nižší a nárůst mezi 7 a 28 denními pevnostmi je vyšší.

Naopak slínek C je vypálený z vysoce reaktivní surovinové moučky, je drobnozrný, má vysoký podíl C_3A a je velmi hydraulicky aktivní. Nárůst počátečních pevností z něho připraveného cementu je velký, ale pozdější nárůst pevností již není tak výrazný.

Dobře patrné jsou tyto rozdíly také na kalorimetrických křivkách. Cementy ze slínku C se vyznačují užšími hlavními hydratačními exotermami se strmějšími náběhy. Přídavkem vápence a zvýšením měrného povrchu při mletí na konstantní čas došlo k akceleraci hydratace oproti standardu C. Naopak u cementů ze slínku M došlo k retardaci hydratace a u 30 % náhrady byly velmi nízké teploty hydratace s několikahodinovým zpožděním hlavní exotermie.

Z hlediska vlivu dvou druhů použitých vápenců lze konstatovat, že přídavek méně kvalitního vápence mírně zvyšoval pevnosti. Důvodem by mohlo být, že rohovec v něm obsažený může vykazovat určité pucolánové vlastnosti.

Při dávkování různě mletých vápenců do cementu byl také pozorovatelný pouze nepatrný nárůst pevností při použití jemnějšího vápence.

Dokonce ani odlišná příprava cementů, tzn. přídavek samostatně mletého vápence nebo společné mletí vápence se slínkem, nevykázala při stejném dávkování výraznější ovlivnění pevností, i když celkový měrný povrch cementů se mnohdy značně lišil.

Příspěvek ukazuje, že lze připravit velmi kvalitní portlandské cementy s vysokoprocenním i méněhodnotným vápencem i ve třídě CEM II/B, kde může být navíc dosaženo příznivého snížení hydratačního tepla až na úroveň cementů s velmi nízkým hydratačním teplem.

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č. 1M06005.

Literatura

1. MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research* 37, 2007, 551 – 558, ISSN 0008-8846.
2. BRANDŠTETR, J., POLCER, J., KRÁTKÝ, J., HOLEŠINSKÝ, R., HAVLICA, J. Possibilities of the Use of Isoperibolic Calorimetry for Assessing the Hydration Behavior of Cementitious Systems. *Cement and Concrete Research* 31, 2001, 941 – 947, ISSN 0008-8846.