

## Badania wpływu częściowego zastąpienia klinkieru przez wapień w produkcji cementu

### A study of the effects of partial replacement of clinker by limestone in the cement manufacture

#### 1. Wstęp

Stosowanie dodatków mineralnych w produkcji cementu rośnie na całym świecie, ze względu na korzyści ekonomiczne i techniczne oraz pośrednie zalety: zmniejszenie zużycia energii, emisji CO<sub>2</sub> oraz wzrost produkcji (1). Stosowanie dodatków mineralnych w produkcji cementów portlandzkich [CEM II] rozwiązało także problem samowystarczalności krajowej tego materiału wiążącego zwłaszcza w krajach rozwijających się (2). Zmieniając udział procentowy dodatków, można uzyskać w zależności od zakresu stosowania, różne cementy z dodatkami mineralnymi, o wymaganych właściwościach fizycznych. Udział aktywnie działających dodatków mineralnych do cementu wynika przede wszystkim z dwóch powodów: fizykochemicznego i mechanicznego (3). Z jednej strony dodatki mineralne mogą modyfikować proces hydratacji cementu, jak również morfologię produktów hydratacji, a dodatki mineralne o właściwościach pucolanowych, lub utajonych właściwościach hydraulicznych, mogą reagować z roztworem w porach zaczynu prowadząc głównie do wzrostu zawartości fazy C-S-H. Te dwa efekty wpływające równocześnie i w sposób uzupełniający się na końcowe właściwości stwardniałych zapraw i betonów. Cementy portlandzkie z dodatkami mineralnymi [CEM II] charakteryzują się dłuższym czasem wiązania w stosunku do cementów portlandzkich CEM I. Jednakże, aktywność pucolanowa dodatków mineralnych wymaga dużej powierzchni właściwej, a więc drobnego mielenia. Cementy z dodatkami mineralnymi mają wolniejszy przyrost wytrzymałości, zwłaszcza w przypadku betonowania w niskich temperaturach, wymagają więc odpowiedniej pielęgnacji. Zmniejszenie proporcji klinkieru w produkcji cementu z dodatkiem mineralnym z reguły zmniejsza zużycie energii (4, 5). Najlepszą metodą jest zastosowanie oddzielnego mielenia dodatku mineralnego oraz klinkieru z gipsem i mieszanie obu składników w specjalnej mieszarce. Jest to szczególnie korzystne w przypadku cementu hutniczego jak również cementu CEM II/B-L. W pierwszym żużel wielkopiecowy koncentruje się głównie w grubszej frakcji, a w drugim odwrotnie, klinkier zostaje w grubszej frakcji. Tak więc tylko oddzielnie mielenie może zapewnić najlepsze właściwości tych cementów (6).

#### 1. Introduction

The use of mineral additions in the cement manufacturing is increasing worldwide, due to their economical and technical benefits and indirect advantages: reducing energy consumption, CO<sub>2</sub> emission and the increase of production (1). The use of the mineral additives in the production of composite Portland cements [C.P.-J.-C.E.M II] has also resolved the problem of national self-sufficiency especially in developing countries (2). Once varying the percentages of additions, one could obtain according to the fields of application, different cements with mineral additions of the physical and mechanical properties requested. The contribution of the mineral additions to the flexible activity of cement results primarily from two effects: physicochemical and mechanical (3). On the one hand the mineral additions are likely to modify the process of hydration of cement as well as the morphology of the hydrated products and mineral additions with pozzolanic or latent hydraulic properties can react with the paste pore solution, principally to increase the content of C-S-H phase. These two effects act simultaneously and in a complementary way on the final performances of hardened materials. Composed Portland cement [C.P.-J.-C.E.M II] with mineral additions is characterized by an increase of setting time in comparison with an ordinary Portland cement [C.P.A.-C.E.M I]. However, pozzolanic activity of mineral additions requires high specific surface area, thus fine grinding. Composed cements have lower strength development especially in the case of concreting at low temperature, thus they need good curing. The reduction of the proportion of the clinker in the manufacturing of cement with mineral addition as a rule reduce the energy consumption (4, 5). The best method is to apply separate grinding of mineral addition and clinker with gypsum and mix the both components in a special mixer. It is particularly advantageous in the case of slag cement, as well as in the case of CEM II/B-L cement. In the first blastfurnace slag is concentrated principally in the coarse fraction and in the second conversely clinker remains in the coarse fraction. Thus only separate grinding can assure the best properties of these cements (6).

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY WAPIENIA Z REGIONU HAMMAM DALAA

CHEMICAL COMPOSITION OF THE LIMESTONES OF HAMMAM DALAA REGION

Składnik Component	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	Straty prażenia L.O.I.
Zawartość, % Content, %	49.5	5.51	2.08	1.06	1.04	0.8	0.39	0.01	0.009	38.7

## 2. Stosowane materiały

W celu uzyskania różnych rodzajów cementów w zależności od zawartości dodatku wapienia, za cel badań wstępnych przyjęto zbadanie podstawowych właściwości składników tych cementów. Cement został częściowo zastąpiony przez kamień wapienny w następujących ilościach: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% i 35%, w stosunku do masy klinkieru.

### 2.1. Wapień

Kamień wapienny stosowany w badaniach jako dodatek mineralny pochodził z góry Chouf Ammar, położonej w regionie Hammam Dalaa [300 kilometrów na południe od Algieru]. Jego skład chemiczny, który zbadano na drobno zmielonej próbce, podano w tablicy 1. Badanie wykonano wykorzystując fluorescencję rentgenowską, w laboratorium cementowni.

### 2.2. Klinkier

Skład chemiczny i fazowy [według Bogue'a] klinkieru podano w tablicy 2.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY IFAZOWY [BOGUE] KLINKIERU

CHEMICAL AND PHASE [BOGUE] COMPOSITION OF THE CLINKER

Składnik Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Zawartość, % Content, %	21.35	5.02	3.61	65.61	2.28	0.79	0.71	0.1	59.81	16.14	7.25	11.04

### 2.3. Gips

Dodatek naturalnego gipsu z Biskry był stały i wynosił 5%. Jego skład chemiczny podano w tablicy 3.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD CHEMICZNY GIPSU Z BISKRY

CHEMICAL COMPOSITION OF GYPSUM FROM BISKRA

Składnik Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Straty prażenia L.O.I.	Cl
Zawartość, % Content, %	2.46	0.41	0.56	32.15	3.27	40.00	0.15	0.00	23.49	0.02

## 2. Used materials

To formulate different types of cement according to the content of limestone addition, the goal of preliminary tests was to examine the principal properties of cement constituents. The cement was replaced partially at various percentages by limestone giving its following content: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% and 35%, by mass of clinker.

### 2.1. Limestone

The limestone used in this experiments as addition is taken from the mount of CHOUF AMMAR located in HAMMAM DALAA region [300 kilometer south of Algiers]. Its chemical composition, which is made on a finely crushed sample, is given in the Table 1. It was determined by the test of Spectrometry with Fluorescence in X-rays in the cement plant Laboratory.

### 2.2. Clinker

The chemical and phase [Boque] composition of the used clinker are presented in the Table 2.

### 2.3. Gypsum

The dosage of the natural gypsum from Biskra was constant, equal 5% Its chemical composition is given in Table 3.

### 3. Badania cementów

#### 3.1. Składy cementów

Wszystkie składniki [klinkier, kamień wapienny i gips] skruszono do wielkości ziaren poniżej 1 mm, po czym dokładnie je zmieszano w różnych proporcjach. Wszystkie przygotowane rodzaje cementów podano w tablicy 4.

Tablica 4 / Table 4

#### SKŁADY OŚMIU PRZYGOTOWANYCH CEMENTÓW

#### COMPOSITION OF THE EIGHT PREPARED CEMENTS

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 42.5	CEM II/A 42.5	CEM II/A 42.5	CEM II/A 42.5	CEM II/B 42.5	CEM II/B 32.5	CEM II/B 32.5
Klinkier, % Clinker, %	95	90	85	80	78	70	65	60
Gips, % Gypsum, %	5	5	5	5	5	5	5	5
Wapień, % Limestone, %	0	5	10	15	20	25	30	35

Tablica 5 / Table 5

#### SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

#### CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Składnik, % Component, %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Straty prażenia L.O.I.
CEM I	20.74	3.91	4.51	63.42	1.35	2.07	0.48	0.08	1.02
CEM II/A 42.5, 5%*	21.22	4.33	4.48	63.27	2.01	2.09	0.51	0.12	1.9
CEM II/A 42.5, 10%	21.12	4.92	4.01	62.88	2.03	2.23	0.59	0.25	3.3
CEM II/A 42.5, 15%	21.27	5.38	3.58	61.74	2.05	2.32	0.54	0.26	5.01
CEM II/A 42.5, 20%	17.84	5.66	3.28	61.19	2.07	2.38	0.62	0.05	8.17
CEM II/B 42.5, 25%	17.69	5.74	3.08	60.27	2.08	2.44	0.59	0.06	8.5
CEM II/B 32.5, 30%	16.75	5.78	2.72	59.98	2.1	2.51	0.63	0.02	9.85
CEM II/B 32.5, 35%	16.68	5.88	2.69	59.91	2.1	2.54	0.64	0.02	9.92

\*Dodatek wapienia/ Limestone addition

#### 3.2. Analiza chemiczna cementów

Skład chemiczny ośmiu cementów przygotowanych do badań podano w tablicy 5. Ilość dodatku wapienia była zróżnicowana w celu zbadania jego wpływu na właściwości fizykochemiczne cementu, jak również właściwości mechaniczne zapraw.

Zbadano następujące właściwości fizykochemiczne cementów i zaczynów: ciężar właściwy, rozdrobnienie, rozkład wielkości ziaren, konsystencja zaczynu cementowego oraz czas wiązania. W przypadku zapraw, przygotowanych w laboratorium należącym do cementowni, badano następujące właściwości: skurcz, pęcznienie, wytrzymałość oraz mikrostrukturę. Udział procentowy dodatku w cemencie nie przekraczał 35%, zgodnie z normą NF-EN-197-1 (7), która wymaga w przypadku cementów portlandzkich CEM II aby zawartość klinkieru nie była mniejsza niż 60%.

### 3. Cements formulations

#### 3.1. Cements composition

The various ingredients [clinker, limestone and gypsum] were crushed to the dimension lower than 1 mm, and then carefully mixed in various proportions. All types of the produced cements are shown in Table 4.

Tablica 5 / Table 5

#### SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

#### CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

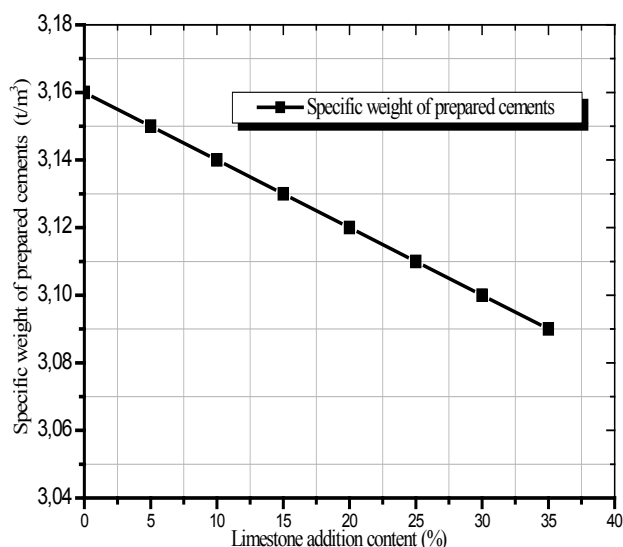
Składnik, % Component, %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Straty prażenia L.O.I.
CEM I	20.74	3.91	4.51	63.42	1.35	2.07	0.48	0.08	1.02
CEM II/A 42.5, 5%*	21.22	4.33	4.48	63.27	2.01	2.09	0.51	0.12	1.9
CEM II/A 42.5, 10%	21.12	4.92	4.01	62.88	2.03	2.23	0.59	0.25	3.3
CEM II/A 42.5, 15%	21.27	5.38	3.58	61.74	2.05	2.32	0.54	0.26	5.01
CEM II/A 42.5, 20%	17.84	5.66	3.28	61.19	2.07	2.38	0.62	0.05	8.17
CEM II/B 42.5, 25%	17.69	5.74	3.08	60.27	2.08	2.44	0.59	0.06	8.5
CEM II/B 32.5, 30%	16.75	5.78	2.72	59.98	2.1	2.51	0.63	0.02	9.85
CEM II/B 32.5, 35%	16.68	5.88	2.69	59.91	2.1	2.54	0.64	0.02	9.92

\*Dodatek wapienia/ Limestone addition

#### 3.2. Chemical analysis of cements

The results of the chemical composition of the eight prepared cements are presented in Table 5. The different limestone addition were applied, in order to study its effect on the physico-chemical properties of cement as well as the mechanical behavior of the mortars.

The examined physico-chemical properties of cement and pastes were the following: specific gravity, fineness, grain size distribution, consistency of the cement paste and setting time. In the case of mortars, prepared in the cement plant laboratory, such properties were tested: shrinkage, swelling, the strength and the microstructure. The percentage of addition in cement should not exceed 35% in accordance with the standard NF-EN-197-1 (7) which stipulates that Portland cements CPJ-CEM II must contain at least 60% of clinker.



Rys. 1. Zmiany ciężaru właściwego cementu w zależności od dodatku wapienia

Fig. 1. Variation of specific weight of cement in function of limestone addition

### 3.3. Wpływ dodatku wapienia na ciężar właściwy cementu

Na rysunku 1 pokazano wpływ dodatku wapienia na ciężar właściwy cementu. Jak można się było spodziewać, zastąpienie części cementu wapieniem spowodowało następujące zmiany:

- obniżenie ciężaru właściwego,
- równocześnie z powodu dobrej mielności wapienia, powierzchnia właściwa cementu znacznie wzrosła [rysunek 2]. Nie dotyczy to jednak klinkieru, który pozostał w grubszej frakcji.

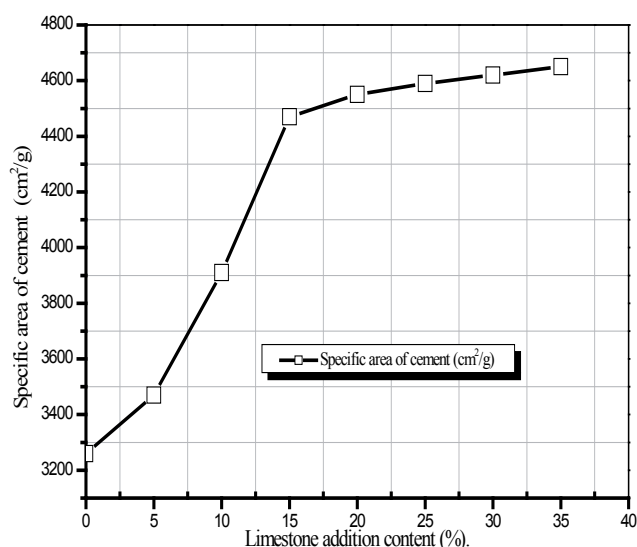
### 3.4. Wpływ dodatku wapienia na powierzchnię właściwą cementu

Wyniki przedstawione w tabelicy 6 i na rysunku 2 pokazują wpływ dodatku wapienia na powierzchnię właściwą cementu. Można z nich wywnioskować, że powierzchnia właściwa cementu wzrasta ze wzrostem procentowego udziału wapienia w cemencie. Jak wspomniano wyżej, wzrost powierzchni właściwej cementu jest spowodowany dobrą mielnością wapienia, którego zawartość wzrasta w drobnych frakcjach.

### 3.5. Wpływ dodatku wapienia na zaczyn cementowy

#### 3.5.1. Wpływ dodatku wapienia na konsystencję

Wyniki badań podane w tabelicy 7 oraz na rysunku 3 pokazują wpływ dodatku wapienia na konsystencję zaczynu cementowego. Wodożądność zaczynów cementowych z różną zawartością wapienia zbadano za pomocą aparatu Vicata zgodnie z normą EN-196-3. Uzyskane wyniki pokazują, że ilość wody potrzebnej do uzyskania normowej konsystencji rośnie wraz z procentową zawartością wapienia w cemencie.



Rys. 2. Zróżnicowanie powierzchni właściwej w zależności od ilości dodanego wapienia

Fig. 2. Variation of the specific area of cement in function of limestone addition

### 3.3. The effect of limestone addition on the specific gravity of cement

The results presented in Fig. 1 show the effect of the limestone addition on the specific gravity of cement. As it was expected the replacement of the part of cement by limestone is giving the following changes:

- Reduction of the specific gravity.
- Simultaneously because of the high limestone grindability the specific surface area is increasing significantly [Fig. 2]. However, it is not the matter with clinker, which remains in the coarse fraction.

### 3.4. Effect of limestone addition on the specific surface area of the cement

The results presented in Table 6 and Fig. 2 show the effect of the limestone addition on the specific surface of the cement. From these results it can be concluded that the specific surface area was increasing with the percentage of the limestone addition to cement. As aforementioned this increase of specific surface area of cement is caused by the high grindability of limestone which increase the content of fine fraction.

### 3.5. Influence of limestone addition on the cement paste

#### 3.5.1. Effect of limestone addition on consistency

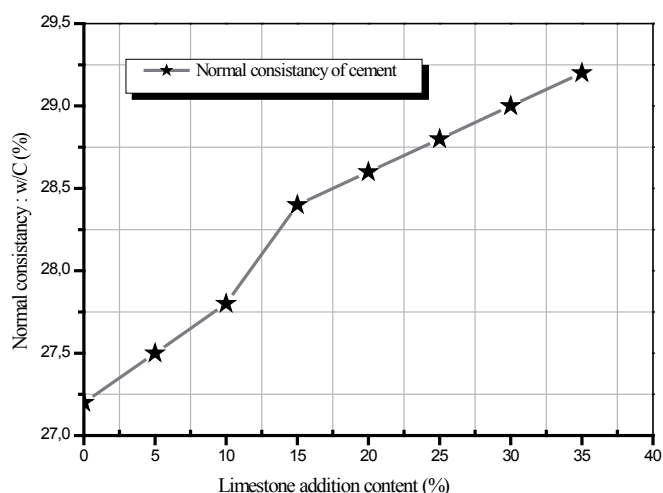
The experimental results presented in Table 7 and Fig. 3 are showing the effect of limestone addition on the consistency of cement paste. The water demand of the pastes from cements with different percentage of limestone was measured using the Vicat test according to EN-196-3. The obtained results are showing that the

Tablica 6 / Table 6

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA CEMENTÓW

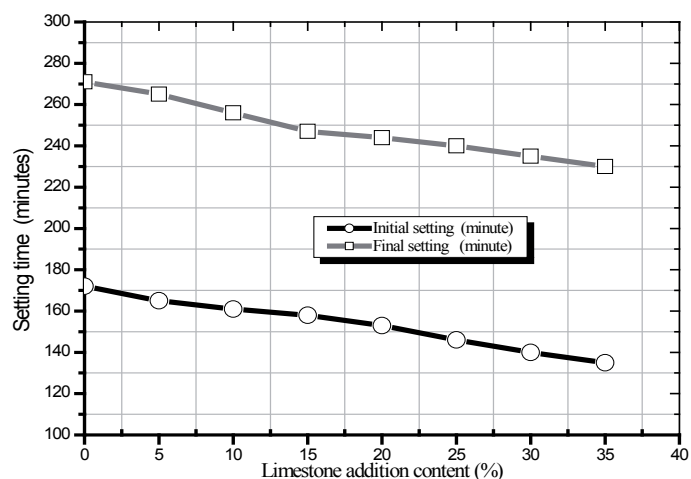
SPECIFIC SURFACE AREA OF CEMENTS

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 01	CEM II/A 02	CEM II/A 03	CEM II/A 04	CEM II/B 01	CEM II/B 02	CEM II/B 03
Zawartość dodatku wapienia, % Content of limestone addition, %	0	5	10	15	20	25	30	35
Powierzchnia właściwa Blaine'a, cm <sup>2</sup> /g Blaine, cm <sup>2</sup> /g	3260	3470	3910	4470	4550	4590	4620	4650



Rys. 3. Wodożądność cementu w zależności od ilości dodatku wapienia

Fig. 3. Variation of water demand of cement viz. the limestone addition



Rys. 4. Zmiany czasu wiązania w funkcji zawartości wapienia w cementcie

Fig.4. The setting time change in relation to the limestone content in cement

Tablica 7 / Table 7

KONSYSTENCJA NORMOWA DLA CEMENTÓW O RÓŻNYCH SKŁADACH

NORMAL CONSISTENCY FOR DIFFERENT CEMENT COMPOSITIONS

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 01	CEM II/A 02	CEM II/A 03	CEM II/A 04	CEM II/B 01	CEM II/B 02	CEM II/B 03
Konsystencja normowa, % Normal consistency E/C %	27.2	27.5	27.8	28.4	28.6	28.8	29.0	29.2

3.5.2. Wpływ dodatku wapienia na czas hydratacji cementu

Wyniki badań przedstawione w tabelicy 8 i na rysunku 4 pokazują wpływ dodatku wapienia na czas wiązania zaczynu cementowego zmierzonego automatycznym aparatem Vicata [EN-196-3]. Bada-

water amount required to obtain a normal consistency increases with the percentage of limestone content in cements.

3.5.2. The effect of limestone addition on the paste setting time

The experimental results presented in Table 8 and Fig. 4 show the effect of the limestone addition on the setting time the cement paste

Tablica 8 / Table 8

CZAS WIĄZANIA CEMENTÓW

CEMENT PASTES SETTING TIME

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 01	CEM II/A 02	CEM II/A 03	CEM II/A 04	CEM II/B 01	CEM II/B 02	CEM II/B 03
Początek czasu wiązania, Initial setting time, min	172	165	161	158	153	146	140	135
Koniec czasu wiązania, Final setting time, min	271	265	256	247	244	240	235	230

Tablica 9 / Table 9

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW CEMENTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH RÓŻNE ILOŚCI WAPIENIA

THE COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTARS FROM CEMENTS CONTAINING VARIOUS PERCENTAGE OF LIMESTONE

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A	CEM II/A	CEM II/A	CEM II/A	CEM II/B	CEM II/B	CEM II/B
Zawartość wapienia Limestone content	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%
Wytrzymałość na ściskanie, 2 dni, Compressive strength, after 2 days, MPa	25.1	24.2	23.1	22.3	21.6	20.4	19.5	18.5
Spadek wytrzymałości po 2 dniach Diminution, after 2 days	0%	4%	8%	11%	14%	19%	22%	26%
Wytrzymałość na ściskanie, 7 dni, Compressive strength, after 7 days, MPa	38.1	36	34.6	32.9	31.8	30.4	29.3	28.7
Spadek wytrzymałości po 7 dniach Diminution, after 7 days	0%	6%	9%	14%	17%	20%	23%	25%
Wytrzymałość na ściskanie, 28 dni, Compressive strength, after 28 days, MPa	55.8	52.5	50.3	48.6	46.6	44.1	39.4	37.4
Spadek wytrzymałości po 28 dniach Diminution, after 28 days	0%	6%	10%	13%	17%	21%	29%	33%
Wytrzymałość na ściskanie, 90 dni, Compressive strength, after 90 days, MPa	63.1	59.1	55.8	52.0	50.1	49.0	45.2	43.9
Spadek wytrzymałości po 90 dniach Diminution, after 90 days	0%	6%	12%	18%	21%	22%	28%	30%

nia wykazały przyspieszający wpływ dodatku wapienia na czas wiązania cementu, który rośnie wraz ze wzrostem jego zawartości.

Ten wpływ przyspieszający jest prawdopodobnie spowodowany odgrywaniem przez kryształy kalcytu roli hetero zarodków w przypadku fazy C-S-H (8). Powoduje to także wzrost ciepła twardnienia w początkowym okresie hydratacji cementu (8).

#### 4. Wytrzymałość na ściskanie

W tablicy 9 oraz na rysunku 7 pokazano wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementów z różną zawartością wapienia. Wytrzymałość na ściskanie maleje wraz ze wzrostem dodatku wapienia, a spadek w początkowym okresie [2 do 7 dni] jest nieznacznie mniejszy w przypadku niewielkich ilości dodatku, ale zdecydowanie mniejszy przy większych zawartościach wapienia. Jednakże, po dłuższym okresie, zwłaszcza po 28 dniach, spadek wytrzymałości jest praktycznie taki sam jak zawartość procentowa dodatku.

Tablica 10 / Table 10

SKURCZ BADANYCH ZAPRAW NORMOWYCH W ZALEŻNOŚCI OD ZAWARTOŚCI WAPIENIA W CEMENTACH

SHRINKAGE OF THE MORTARS IN FUNCTION OF LIMESTONE CONTENT IN CEMENTS

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 01	CEM II/A 02	CEM II/A 03	CEM II/A 04	CEM II/B 01	CEM II/B 02	CEM II/B 03
Skurcz po 3 dniach, $\mu\text{m/m}$ Shrinkage after 3 days, $\mu\text{m/m}$	154	197	232	247	290	319	388	391
Skurcz po 7 dniach, $\mu\text{m/m}$ Shrinkage after 7 days, $\mu\text{m/m}$	376	401	432	465	486	518	563	574
Skurcz po 28 dniach, $\mu\text{m/m}$ Shrinkage after 28 days, $\mu\text{m/m}$	514	536	572	612	685	711	742	789

measured with the automatic Vicat apparatus [EN-196-3]. These accelerating influence of limestone on the setting time of cements is increasing with the percentage of the limestone.

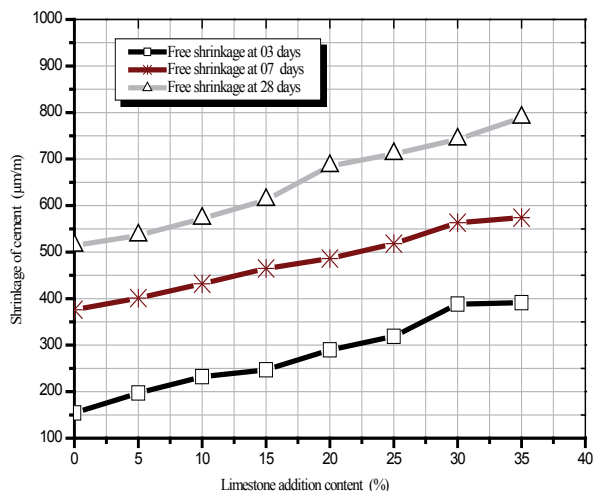
This acceleration effect is probably caused by the nucleation action of calcite on C-S-H formation (8). It is increasing also the heat of hydration at the early period of cement hydration (8).

#### 4. Compressive strength

In the Table 9 and Fig. 7 the results of compressive strength of mortars from cements with different limestone addition are presented. The compressive strength decreases with the increase of limestone addition and the diminution at early age [2 to 7 days] is slightly lower than the additive percentage but is evidently lower for higher additions. However, after longer period, principally after 28 days, is practically equal to the percentage of addition.

Very fine limestone particles will have advantageous influence on strength, decreasing the porosity of the interfacial transition zone

Rodzaj cementu Type of cement	CEM I	CEM II/A 01	CEM II/A 02	CEM II/A 03	CEM II/A 04	CEM II/B 01	CEM II/B 02	CEM II/B 03
Pęcznienie po 3 dniach, Swelling after 3 days, $\mu\text{m/m}$	43.4	54.1	62.3	65.7	70.4	76.6	88.0	96.4
Pęcznienie po 3 dniach, Swelling after 3 days, $\mu\text{m/m}$	72.3	82.3	88.7	92.1	97.5	101.1	113.2	118.5
Pęcznienie po 3 dniach, Swelling after 3 days, $\mu\text{m/m}$	112.34	117.2	121.3	127.6	133.2	147.8	162.3	188.3



Rys. 5. Skurcz zaprawy normowej w funkcji zawartości wapienia

Fig. 5. Free shrinkage of normal mortar in function of limestone addition

Bardzo drobne cząstki wapienia będą mieć korzystny wpływ na wytrzymałość, obniżając porowatość w strefie granicznej matrycy cementowej i ziaren piasku. Reakcja węgla wapnia z jonami  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  spowoduje tworzenie się dwóch karboglinianów: początkowo i szybko powstanie  $\text{C}_4\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , który następnie będzie wolno przechodził w drugą fazę  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

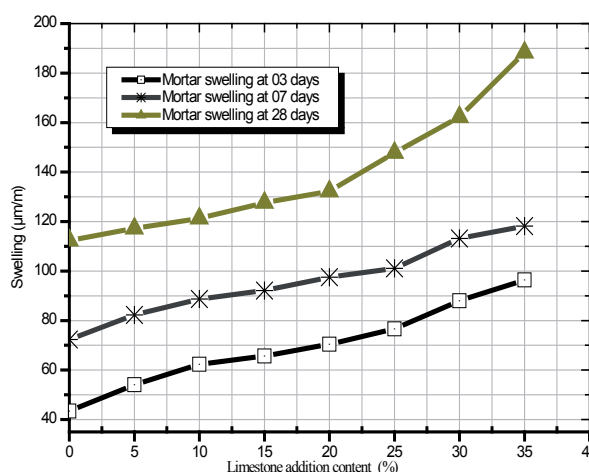
### 5. Wpływ dodatku wapienia na skurcz i pęcznienie

W tablicach 10 i 11 oraz na rysunkach 5 i 6 podano zmiany skurczu i pęcznienia zapraw w funkcji zawartości wapienia.

Zgodnie z wynikami badanych zapraw normowych, stwierdzono, że wszystkie badane cementy zapewniają niewielki skurcz i pęcznienie.

Wyniki wykazały, że skurcz po 28 dniach jest niższy niż w wymaganiach normy NF P 15-433 NA 440 (9, 10), które dla cementów CEM I i CEM II są następujące:

- ≤ 800 mikronów/m dla klasy 32,5.
- ≤ 1000 mikronów/m dla klasy 42,5.



Rys. 6. Pęcznienie zaprawy normowej w funkcji zawartości wapienia

Fig. 6. Swelling of normal mortar in function of limestone addition

of cement matrix with sand grains. The reaction of calcium carbonate with  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ions with the formation of two carbo aluminate: firstly and quickly  $\text{C}_4\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , which slowly is transformed in second phase  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

### 5. Effect of limestone addition on the mortar shrinkage and swelling

The variation of shrinkage and swelling of normal mortar in function of limestone addition are shown in Tables 10 and 11 as well as in Fig. 5 and 6.

According to the results of examined mortars it is evident that all studied cements assure low shrinkage and swelling.

It can be concluded from the obtained results that the shrinkage beyond 28 days is lower than the requirements of the standard NF P 15-433 NA 440 (9, 10) and which are for the CEM I cements and CEM II as follows:

- ≤ 800 microns/m for the Class 32.5.
- ≤ 1000 microns/m for the Class 42.5.

The main comments related to shrinkage and swelling of the mortars from different cements are the following:

Główne wnioski związane ze skurczem oraz pęcznieniem zapraw z różnych cementów są następujące:

- Skurcz rośnie wraz z czasem dojrzewania zaprawy; jest to związane z hydratacją cementu, która powoduje tworzenie się drobnej sieci porów kapilarnych wzmagających wysychanie.
- Skurcz cementów z dodatkiem wapienia jest większy niż w przypadku cementu portlandzkiego bez dodatku. Jest to prawdopodobnie związane ze wzrostem porowatości.

Krzywe na rysunku 5 pokazują, że skurcz zapraw rośnie z większą szybkością przy zawartościach wapienia większych od 20%.

Pęcznienie zapraw rośnie wraz ze wzrostem dodatku wapienia, a wzrost ten jest szczególnie wyraźny w przypadku zawartości wapienia większych od 20%, zwłaszcza po 28 dniach twardnienia [rysunek 6].

## 6. Wnioski

Cementy portlandzkie z dodatkami mineralnymi [CEM II] klasy A i B są coraz częściej stosowane w produkcji zapraw oraz betonu z kilku ważnych powodów: ekologicznych, ekonomicznych lub w celu poprawy pewnych właściwości w stanie świeżym lub w stwardniałych kompozytach.

Cement portlandzki z dodatkiem wapienia [CEM II] charakteryzuje się wolniejszym przyrostem wytrzymałości szczególnie po dłuższym okresie twardnienia.

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wysunięcie następujących wniosków:

- wzrost zawartości wapienia w cemencie zwiększa znacznie wodochłonność, konieczną dla uzyskania konsystencji normowej.
- wzrost zawartości wapienia w cemencie ma znaczny wpływ na stopień rozdrobnienia cementu,
- początek i koniec czasu wiązania maleje proporcjonalnie do wzrostu dodatku wapienia do cementu,
- aktywacja mechaniczna [wysoki stopień zmielenia] cementów z dodatkiem wapienia ma dwie główne korzyści:
  - powoduje dobrą wytrzymałość zapraw,
  - przyspiesza twardnienie we wczesnym okresie, z niewielkimi zmianami objętości i wymiarów [skurcz i pęcznienie], spełniających wymagania normy zgodnie z NF P 15-433.
- dodatek wapienia powoduje obniżenie ciepła hydratacji,
- wytrzymałość na ściskanie maleje ze wzrostem zawartości wapienia w cemencie,
- zróżnicowany dodatek stworzył możliwość zbadania właściwości różnego rodzaju i klasy cementów: CEM II/A 42,5, CEM II/B 42,5R i CEM II/B 32,5R,
- cement z dodatkami musi być drobno zmielony do powierzchni od 3200 cm<sup>2</sup>/g do 4700 cm<sup>2</sup>/g w celu przyspieszenia hydratacji, szczególnie w początkowym okresie,

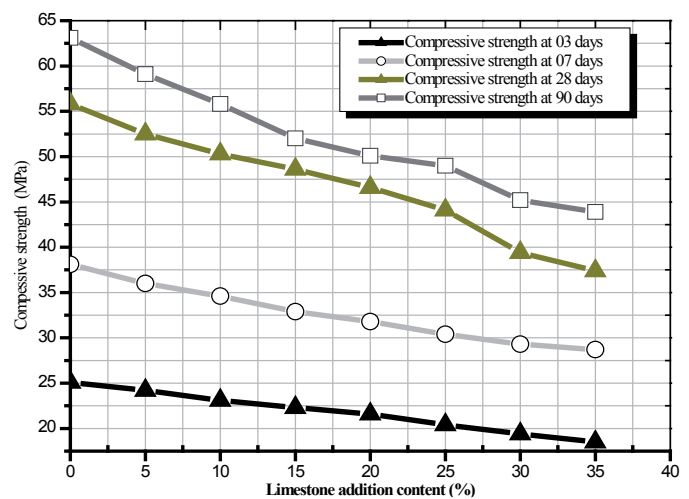


Fig. 7. Wpływ zawartości wapienia na wytrzymałość na ściskanie

Fig 7. Effect of the content of limestone addition on compressive strength

- The shrinkage increases with the age of the mortar; this is due to the hydration of cement which generates a fine network of capillary pores enhancing desiccation.
- The shrinkage of cements with limestone addition is higher than those of Portland cement without addition. This is probably caused by the increase of the fine porosity.

The curves on Fig. 5 show that the shrinkage of mortars is increasing with the higher rate for limestone addition over 20%.

The swelling of the mortar samples is increasing with limestone addition and this increase is particularly important for limestone content higher than 20%, especially after 28 days of hardening [Fig. 6].

## 6. Conclusions

Cements with mineral additions [CPJ-CEM II] Class A or B are increasingly used for the manufacture of cementitious materials [mortar and concrete] for several reasons: ecological, economic, or to improve certain properties at fresh or hardened state.

Portland cement with limestone addition [CPJ-CEM II] is characterized by lower strength development, particularly after longer period of hardening.

The results obtained in this experimental study allow us to draw the following conclusions:

- An increase of the limestone addition to cement affects significantly the water demand, necessary for normal consistency.
- An increase in the limestone content in the cement affects significantly the cement fineness.
- Initial and final setting times decrease proportionately with increasing limestone addition content.
- Mechanical activation [high grinding] of cements with limestone additions has two main advantages:



- duża powierzchnia właściwa cementów z dodatkiem wapienia przyspiesza hydratację, zwłaszcza po 2 dniach, jednak ma niewielki wpływ na wytrzymałość po 28 i 90 dniach hydratacji.

## Literatura / References

1. J. Baron, Ch. Douvre, Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement, *World Cement*, **18**, 3, (1987).
  2. L. D. Adams, R. M. Race, Effect of limestone additions upon drying shrinkage of Portland cement mortar, Carbonate additions to cement, ASTM STP 1064, P. Klieger, R. D. Hooton, Eds., American Society for Testing and Materials, pp. 41-50, Philadelphia 1990.
  3. P. Combe, J. Baudouin, A Study of Portland Cement with Limestone additions, Lafarge Applied Research, France, January 1979.
  4. E. Siebel, S. Sprung, Influence of limestone in Portland limestone cement on the durability of concrete, *Beton*, **41**, 3, 113-117 (1991). (In German.)
  5. T. Vuk, et al., The effects of limestone addition, clinker type, and fineness on properties of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1, 481-489 (2001).
  6. R. Ranc, B. Cariou, wg M. Buil, J.-P. Ollivier, rozdz. 3, s. 57, w „La Durabilité Des Bétons” (red. J. Baron, J.-P. Ollivier), Presses Ponts et Chaussées, Paris 1992.
  7. Comité Européen de Normalisation, EN 197-1, “Cement—Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements,” Brussels, Belgium, June 2000.
  8. V. S. Ramachandran, Zhang Chun-Mei, Durability of Build. Mat., **4**, 1, 45 (1986).
  9. NF P 15-433 Methodes of testing of cements. - Determination of shrinkage and swelling. AFNOR, Paris.
  10. P. Livesey, Performance of Limestone-Filled Cements, Blended Cements in Construction, R. N. Swamy, pp. 1-15, Ed. Elsevier, 1991.
- Good strength of the mortar.
  - Accelerated hardening at early ages, with low volume and low dimensional changes [shrinkage and swelling] according to NF P 15-433.
  - The effect of the limestone addition is causing the decrease of the heat of hydration.
  - The compressive strength decreases with increase of limestone addition.
  - The different addition of limestone gives the possibility to verify the following type and grade of cement: CEM II/A 42.5 to R CEM II/B 42.5R and CEM II/B32.5R.
  - Cement with additions must be finely ground between 3200 cm<sup>2</sup>/g and 4700 cm<sup>2</sup>/g in order to accelerate the rate of hydration, especially in short-term.
  - The high specific surface area of cements with limestone addition accelerates the hydration, especially at 2 days of hardening, but has moderate effect on strength after 28 and 90 days of curing.