

Szybkotwardniejące cementy z dodatkiem spieków anhydrytowo–wapniowych

Rapid–hardening cements with addition of anhydrite–lime sinters

1. Wstęp

Współczesne budownictwo stawia wysokie wymagania dotyczące czasu prowadzenia robót budowlanych. Technologia materiałów wiążących daje wiele możliwości uzyskiwania dużych wytrzymałości wczesnych i przyspieszenia tych robót. Jedną z możliwych dróg jest stosowanie cementów szybkotwardniejących. Cementy szybkotwardniejące wykorzystywane są przede wszystkim w pracach, w których konieczne są duże wytrzymałości wczesne, a mianowicie prace naprawcze, osadzanie kotew, cementowanie kabli czy też szybkie uszczelnianie przecieków. Wyróżnić można kilka technologii uzyskania cementu szybkotwardniejącego. Szybki wzrost wytrzymałości klasycznych cementów szybkotwardniejących był wynikiem dużej zawartości alitu i C_3A oraz znacznemu rozdrobieniu (1). Dodatkowo stosowano modyfikację procesu klinkierizacji w celu zapewnienia odpowiedniego pokroju kryształów alitu (2). Wprowadzano także niewielkie ilości baru i boru do zestawu surowcowego (3). Skutecznym przyspieszaczem twardnienia okazał się również siarczan potasu (4). Od lat siedemdziesiątych zaczęto stosować również inne metody, polegające przede wszystkim na dodatku faz glinianowych oraz siarczanowych, w celu zwiększenia zawartości ettringitu w zaczynie cementowym. Początkowo stosowano w tym celu przede wszystkim fazę $C_{12}A_7$, czasem w formie $C_{11}A_7CaF_2$. Fazę tę można wprowadzić do cementu dwoma metodami. Pierwsza polega na wytwarzaniu tej fazy i dodawaniu do cementu w trakcie mielenia lub mieszaniu po zmieleniu. Druga wymaga dodawania fluorku wapnia do zestawu surowcowego i w procesie klinkierizacji powstaje faza $C_{11}A_7CaF_2$, kosztem glinianu trójwapniowego (5).

W następnych latach rozwijały się technologie oparte na stosowaniu różnych dodatków powodujących zwiększenie ilości ettringitu. Były to najczęściej gliny wapnia, między innymi $C_{12}A_7$ w formie szkła, a także cement glinowy. Oprócz jonów glinianowych koniecznym składnikiem, zapewniającym powstawanie ettringitu, są jony siarczanowe. Najczęściej stosowanym w tym celu substratem był anhydryt.

1. Introduction

Contemporary building sets high requirements concerning constructing works time. Binders technology gives many opportunities to obtain high early strength and accelerate these works. One of possible way is using rapid–hardening cements. Rapid–hardening cements are primarily used for works in which high early strengths are required, namely repair works, anchors installation, cementing cables or fast cutting off the water leakages. Several technologies for obtaining rapid–hardening cement can be distinguished. Rapid strength increase of classic rapid–hardening cements was the result of high alite and C_3A content, as well as the significant fineness of cement (1). Additionally, clinkering process modification was used to provide properly crystals morphology of alite (2). Low quantities of barium and boron were added to the raw mix (3). The potassium sulphate was also effective hardening accelerator (4). Other methods have been also used since the seventies. They consist primarily on the addition of aluminate and sulphate phases, in order to increase the ettringite content in the cement paste. Initially, $C_{12}A_7$ phase was used mainly in this purpose, sometimes in $C_{11}A_7CaF_2$ form. This phase can be added to cement by two methods. The first is the preparation of this phase and its adding to the cement during the grinding or mixing after grinding. The second method is addition of calcium fluoride to the raw mix and $C_{11}A_7CaF_2$ phase is formed in clinkering process at the expense of tricalcium aluminate (5).

In the following years the technologies based on the use of various additives which cause an increase in the amount of ettringite formation during cement hydration were developed. They were most frequently calcium aluminates, i. a. $C_{12}A_7$ as glass as well as calcium aluminate cement. Besides aluminate ions, sulphate ions are also the necessary component providing to the formation of ettringite. Anhydrite was the most frequently used for this purpose.

This paper presents the research of rapid–hardening cements production based on an addition to Portland cement composed of calcium aluminate $C_{12}A_7$ and anhydrite, the last one in anhydri-

W artykule przedstawiono badania cementów szybkotwardniejących opartych na dodatku do cementu portlandzkiego glinianu wapnia jako fazy $C_{12}A_7$ oraz anhydrytu, w formie spieku anhydrytowo – wapiennego. Koncepcja zastosowania spieków anhydrytowo – wapiennych powstała w trakcie badań nad spoiwami ekspansywnymi prowadzonymi w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych AGH (6 – 9). Uzyskiwane wyniki wskazywały na możliwość uzyskania spieków o dużej aktywności, które mogą być stosowane jako składnik spoiw szybkotwardniejących. Otrzymywanie tych spieków, opisane w dwóch pracach (10, 11), pozwala na uzyskanie anhydrytu dobrze rozpuszczalnego w wodzie. W pracy opisano hydratację i podstawowe właściwości cementów szybkotwardniejących uzyskanych z dodatkiem tych spieków.

2. Materiały i metody badań

Do syntezy spieków anhydrytowo – wapiennych użyto mączki wapiennej Trzuskawica oraz gipsu z odsiarczania spalin w elektrowni Bełchatów. Skład chemiczny obu składników podano w tablicy 1. Mayenit syntetyzowano z odczynników cz.d.a. Mieszaniny węgla wapnia oraz wodorotlenku glinu, o odpowiednim składzie, wyprażono wstępnie w temperaturze 1000°C. Następnie materiał sprasowano i pastylki wypalono w 1400°C, utrzymując w tej temperaturze przez 2h. Próbkę zmielono do powierzchni 5400 cm²/g. Analiza XRD nie wykazała obecności innych faz poza mayenitem.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADY CHEMICZNE SUROWCÓW STOSOWANYCH DO OTRZYMYWANIA SPIEKÓW ANHYDRYTOWO-WAPIENNYCH

CHEMICAL COMPOSITIONS OF RAW MATERIALS USED TO OBTAIN ANHYDRITE-LIME SINTERS

Składnik Component	Gips Bełchatów Bełchatów gypsum, %	Mączka wapienna Trzuskawica Trzuskawica limestone flour, %
Straty prażenia / L.O.I.	20,00	42,90
SiO ₂	2,00	0,45
Fe ₂ O ₃	0,16	0,03
Al ₂ O ₃	0,72	0,20
CaO	30,80	55,50
MgO	1,00	0,60
SO ₃	45,30	0,03
Suma/Total	99,98	99,71

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY SPIEKÓW ANHYDRYTOWO-WAPIENNYCH

CHEMICAL COMPOSITIONS OF ANHYDRITE-LIME SINTERS

Spiek / Sinter	Zawartość, % Content, %	
	CaO	SO ₃
M1	47	53
M2	52	48

te-lime sinter form. The idea of using anhydrite-lime sinter was developed during the research on expansive binders conducting in the Department of Building Materials Technology, in University of Science and Technology – AGH (6–9). The results show the possibility of obtaining high reactive sinters, which can be used as a component of rapid-hardening binders. Production of these sinters, described in two papers (10, 11), allows to receive quickly soluble in water anhydrite. This paper describes hydration and basic properties of rapid-hardening cements obtained with the addition of these sinters.

2. Materials and methods

The limestone flour from Trzuskawica and FGD gypsum from Bełchatów Power Station were used in the synthesis of the anhydrite-lime sinters. Chemical compositions of both components are given in Table 1. Mayenite was synthesized from analytically pure reagents. Mixtures of calcium carbonate and aluminum hydroxide were properly composed and presintered at 1000°C. Afterwards, the material was pressed and tablets were sintered at 1400°C and maintained at this temperature for 2 h. Samples were ground to the specific surface area of 540 m²/kg. The XRD analysis did not show the presence of other phases beyond mayenite. The anhydrite, added to the cements was natural anhydrite II, ground to the specific surface area of 720 m²/kg.

Compressive strength was tested on mortar bars 2.5x2.5x10 cm. Conductive microcalorimeter was used for calorimetric studies. The samples had a mass of 20 g and w/c ratio 0.5. The experiments were conducted at 20°C. The electronic scanning microscope FEI Nova NanoSEM 200 was used for microscopic observations. Fractures of pastes samples were covered by carbon layer.

3. Synthesis of the anhydrite-lime sinters

The anhydrite-lime sinters were sintered at 1180°C, according to previous results (10, 11). Sinters compositions are given in Table 2. After thorough mixing, the limestone flour and gypsum were sintered in platinum evaporating dishes at 1180°C for 30 minutes. Afterwards, the sinter was rapidly air-cooled and ground to the specific surface area of 700 m²/kg.

4. Cements preparation

Basic component of rapid-hardening cements was industrial cement CEM I 42.5R with a specific surface area of 440 m²/kg. Mayenite and anhydrite-lime sinter was added to this cement. All components were mixed in sealed porcelain mills containing a small amount of corundum balls. They were rotating on the rollers, and mixing took 24 h. The compositions of cements used in the experiments are given in Table 3.

Anhydryt dodawany do kilku cementów był naturalnym anhydrytem II, zmielonym do powierzchni 7200 cm²/g.

Wytrzymałość zapraw badano na beleczkach 2,5 x 2,5 x 10 cm. Do badań kalorymetrycznych stosowano mikrokalorimetr przewodzący. Próbki miały masę 20 g i stosunek w/c 0,5. Badanie przeprowadzono w temperaturze 20°C.

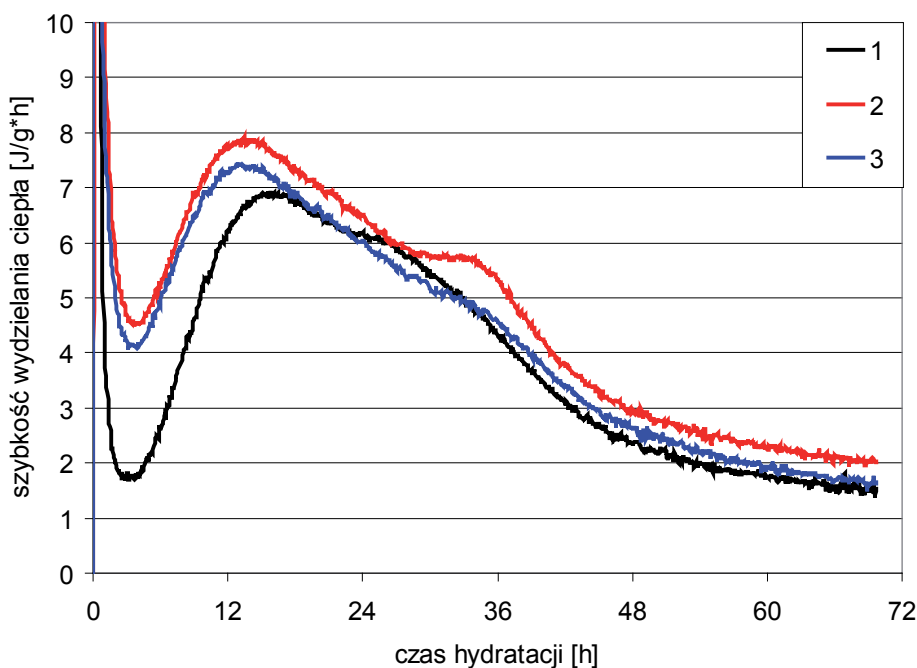
Do obserwacji mikroskopowych stosowano mikroskop elektronowy FEI Nova NanoSEM 200. Przełamy próbek zaczynów naparowywano warstwą węgla.

3. Otrzymywanie spieków anhydrytowo-wapiennych

W oparciu o wyniki wcześniejszych badań (10, 11), spieki anhydrytowo-wapienne prażono w temperaturze 1180°C. Składy spieków podano w tablicy 2. Po dokładnym zmieszaniu mączkę wapienną oraz gips prażono w temperaturze 1180°C przez 30 minut, w platynowych parownicach. Następnie spiek szybko chłodzono w powietrzu, po czym zmielono go do powierzchni 7000 cm²/g.

4. Przygotowanie cementów

Podstawowym składnikiem cementów szybkotwardniejących był cement przemysłowy CEM I 42,5R, o powierzchni Blaine'a wynoszącej 4400 cm²/g. Do tego cementu dodawano mayenit oraz spiek anhydrytowo-wapienny. Składniki mieszano w szczelnie zamkniętych młynkach porcelanowych, które zawierały niewielką ilość kulek korundowych. Obracały się one na rolkach, a mieszanie trwało 24 h. W tablicy 3 podano składy cementów użytych w badaniach.



Rys. 1. Krzywa mikrokalorymetryczna hydratacji cementów szybkotwardniejących i cementu przemysłowego

Fig. 1. Microcalorimetric curves of rapid-hardening cements and industrial cement hydration

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY CEMENTÓW SZYBKOTWARDNIEJĄCYCH

THE COMPOSITIONS OF RAPID-HARDENING CEMENTS

Nr próbki Sample	Zawartość składników, cz. masowe Components content, mass content				
	CEM I	C ₁₂ A ₇	M1	M2	Anhydryt Anhydrite
1	100				
2	100	4,6	5,4		
3	100	4,6		5,4	
4	100	5,0			5,0

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW Z CEMENTÓW SZYBKOTWARDNIEJĄCYCH

COMPRESSIVE STRENGTH OF RAPID-HARDENING CEMENT MORTARS

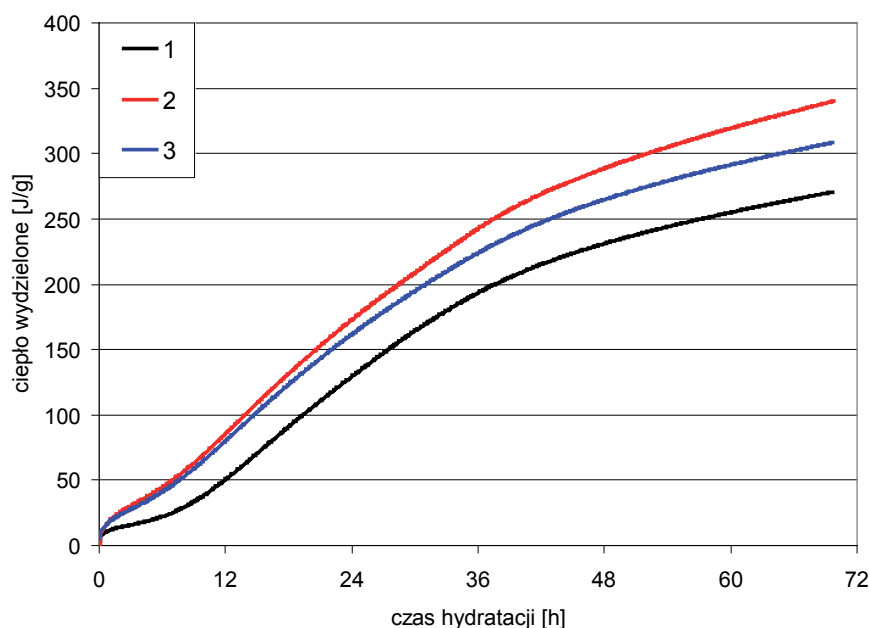
Nr próbki Sample	Wytrzymałość na ściskanie, MPa, %, po dniach Compressive strength, MPa, %, after days				
	1	2	28	72	180
1	17,1	21,6	47,5	58,7	73,9
2	27,7/162	34,7/161	55,8/117	69,2/118	76,9/104
3	24,6/144	35,2/163	53,7/113	67,1/114	79,9/108
4	22,4/131	27,8/129	52,6/111	63,5/108	77,9/105

5. Rapid-hardening cements hydration

Compressive strength of rapid-hardening cement mortars (2-4) and reference mortar (1) are given in Table 4. The compositions of these cements are given in Table 3.

Compressive strength of mortars with C₁₂A₇ and M1 sinter additions is over 60% higher compared to the reference mortar, after 1 day of hardening. Compressive strength of mortar with M2 sinter addition is 44% higher and with anhydrite is 31% higher after this period. Compressive strength of all samples with additives of calcium aluminate and sulphates is similar after 28 days of hardening and it equals about 115% of compressive strength of control sample. Over the hydration time, compressive strength differences between reference sample and samples with additives become lower and after 180 days are from 4 to 8%.

Microcalorimetric curves of heat evolution and cumulated heat of three cements hydration are given on Figs. 1 and 2. Cements with additives have a considerably lower slowdown of hydration during the



Rys. 2. Sumacyjne krzywe mikrokalorymetryczne trzech cementów 1, 2 i 3

Fig. 2. Microcalorimetric curves of cumulated heat of cements 1, 2, 3

5. Badanie hydratacji cementów szybkotwardniejących

W tabelicy 4 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw wykonanych z cementów szybkotwardniejących (2-4) oraz zaprawy kontrolnej (1), których składy podano w tabelicy 3.

Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem $C_{12}A_7$ oraz spieku M1 jest po 1 dniu twardnienia o ponad 60% większa w porównaniu z zaprawą kontrolną. W przypadku zaprawy, w której zastosowano spiek M2, wytrzymałość jest po tym okresie o 44% większa, a z dodatkiem anhydrytu o 31% lepsza. Po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość wszystkich próbek zapraw z dodatkami glinianu wapnia i siarczanów jest podobna i wynosi około 115% wytrzymałości próbki kontrolnej. Z biegiem czasu hydratacji różnice wytrzymałości między próbką kontrolną a próbkami z dodatkami stają się coraz mniejsze i po 180 dniach wynoszą od 4 do 8%.

Na rysunkach 1 i 2 pokazano krzywe szybkości wydzielania ciepła i sumaryczną ilość ciepła wydzielonego w trakcie hydratacji trzech cementów. Cementy z dodatkami wyróżniają się znacznie mniejszym spowolnieniem hydratacji w okresie indukcji. Dodatkowo cementy te wykazują efekt egzotermiczny po głównym maksimum, a więc po około 36 godzinach hydratacji. Jest on większy w przypadku cementu z dodatkiem spieku M1, a wiąże się według Taylora (12) z hydratacją glinianu trójwapniowego z utworzeniem glinianu C_4AH_{13} , co wskazuje na spadek stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu. Na krzywej cementu przemysłowego występuje on wcześniej i jest słabiej zaznaczony, podobnie jak w przypadku cementu 3 z dodatkami glinianu wapnia i spieku M2.

induction period. Additionally, these cements have exothermic effect after the main peak, thus after about 36 hours of hydration. It is higher in the case of cement with M1 sinter addition, and according to Taylor (12), it is associated with hydration of tricalcium aluminate and formation of aluminate C_4AH_{13} , which indicates the decrease of sulphate ions concentration in the paste liquid phase. On the curve of industrial cement hydration it occurs earlier and is weaker, similarly as in the case of cement 3 with calcium aluminate and M2 sinter as additives.

6. Discussion

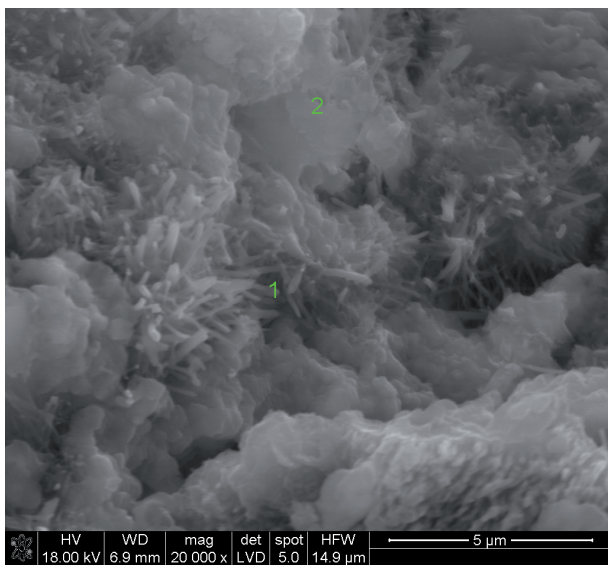
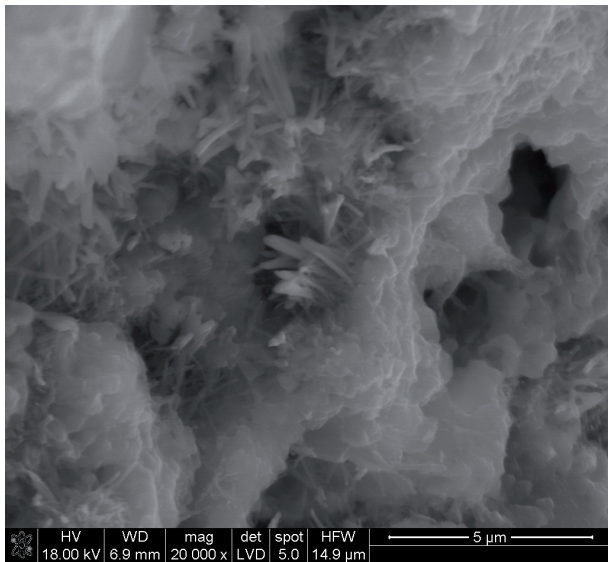
Use of the $C_{12}A_7$ phase and anhydrite–lime sinters caused a significant increase of the early strength of cements. This increase is equal from 40% to 60% after one day and 60% after two days of hardening. The use of the calcium sulphate as natural anhydrite caused lower strength increase, of about 30%. The early strengths improvement do not lead to the reduction of samples strength in later period. These cements have higher strength than control mortar, even after 180 days of hardening. The obtained results are showing that the anhydrite–lime sinters addition ensure higher strengths, compared to natural anhydrite.

Calorimetric studies have shown that the used additives shortened the induction period and increased heat hydration during whole measurement period, it is till 70 hours. Heat of hydration increase is especially visible in the summarized heat curve, in which there is a large difference in amount of heat evolved, compared to the cement sample without additives after 12 h.

The composition of additives was chosen to allow the crystallization of ettringite during the first day of cement hardening. Microscope observations have shown that large amount of ettringite was formed in hardened cement pastes with additives just after one day of hardening. Micrographs of cement pastes 2 and 3 are shown on Figs. 3 and 4. Large clusters of ettringite can be observed in C–S–H matrix, as well as filling capillary pores in cement paste. As is known, ettringite formation causes strength increase and there are the numerous evidences, for example in sulphate-slag cement pastes (13).

Microscopy observations shown, that used additive composed of $C_{12}A_7$ phase and anhydrite–lime sinter create favorable conditions for ettringite formation. The ettringite content in cement pastes was further increased after 3 days of hardening (Fig. 4).

Correlation between heat of hydration and compressive strength show that there is a lower amount of heat to the strength ratio in the case of cements with additives. Thus there is less amount of kJ evolved for one MPa of strength. Calculated values are given in



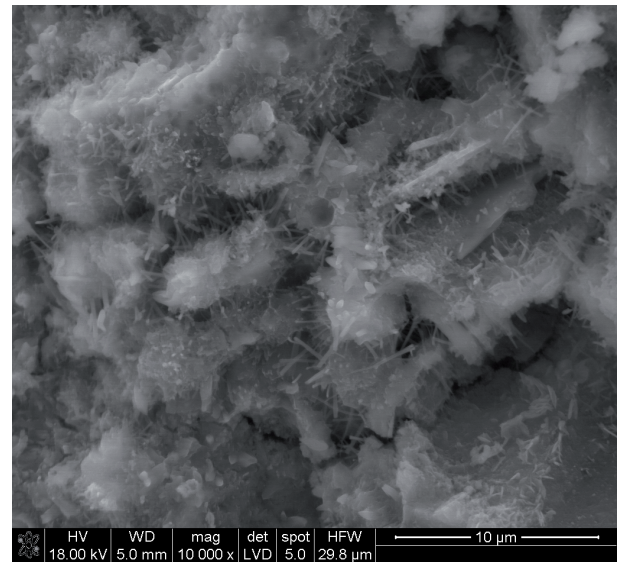
Rys. 3. Mikrostruktura zaczynu z cementu 2 po 24 godzinach hydratacji. Widoczne duże ilości ettringitu w matrycy amorficznego C–S–H

Fig. 3. Microstructure of cement paste 2 after 24 h of hydration. Large amounts of ettringite are evident in amorphous C–S–H matrix

6. Dyskusja wyników

Zastosowanie dodatku fazy $C_{12}A_7$ i spieków anhydrytowo-wapienych spowodowało znaczne zwiększenie wytrzymałości wczesnych cementów. Ten wzrost wyniósł od 40 do 60% po jednym dniu i 60% po dwóch dniach. Siarczan wapnia w formie naturalnego anhydrytu łączył się z mniejszym przyrostem wytrzymałości, o około 30%. Poprawa wytrzymałości wczesnych nie pociągnęła za sobą zmniejszenia ich przyrostu w późniejszym okresie. Nawet po 180 dniach cementy te wykazują wytrzymałość większą od zaprawy z cementu kontrolnego. Jak wykazują uzyskane wyniki spieki anhydrytowo – wapienne zapewniają uzyskanie lepszych wytrzymałości w porównaniu do anhydrytu naturalnego.

Jak wykazały badania kalorymetryczne zastosowane dodatki skróciły okres indukcji oraz zwiększyły ciepło hydratacji w całym badanym okresie, to jest do 70 godzin. Wzrost ciepła hydratacji



Rys. 4. Mikrostruktura zaczynu z cementu 2 po 3 dniach hydratacji

Fig. 4. Microstructure of cement paste 2 after 3 days of hardening

Table 5. However, this correlation shows higher heat of hydration to strength ratio in the case of reference cement, after 24 and 48 hours of hydration.

7. Conclusions

In the paper the new conception of rapid-hardening cements production is presented, in which ettringite crystallization for strength

Tablica 5 / Table 5

STOSUNEK CIEPŁA HYDRATAcji CEMENTÓW DO WYTRZYMAŁOŚCI ZAPRAW Z NICH WYKONANYCH

THE RATIO OF HEAT OF CEMENTS HYDRATION TO COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTARS WITH THESE CEMENTS

Cement	Q, J/g/MPa	
	24 h	48 h
1	7,5	10,7
2	6,2	8,3
3	6,5	7,5

zaznacza się szczególnie na krzywej całkowitej, na której po 12 h występuje duża różnica w ilości wydzielonego ciepła w stosunku do próbki cementu bez dodatków.

Skład dodatków dobrano tak, aby umożliwić krystalizację ettringitu w okresie pierwszej doby twardnienia. Obserwacje mikroskopowe wykazały, iż w stwardniałych zaczynach cementowych z dodatkami już po 1 dniu występują duże ilości ettringitu. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono mikrofotografie zaczynu odpowiednio z cementów 2 i 3. Zaobserwować można duże skupienia ettringitu w matrycy C-S-H, jak również wypełniających pory kapilarne w zaczynie. Jak wiadomo powstawanie ettringitu powoduje zwiększenie wytrzymałości i są na to liczne dowody, na przykład w zaczynach z cementów siarczanowo-żużlowych (13).

Obserwacje mikroskopowe wykazują, że zastosowane dodatki w formie fazy $C_{12}A_7$ oraz spieków anhydrytowo-wapiennych stwarzają korzystne warunki do powstawania ettringitu. Po 3 dniach hydratacji zawartość ettringitu w zaczynach uległa dalszemu zwiększeniu (rysunek 4).

Korelacja ciepła hydratacji z wytrzymałością wykazała iż w przypadku cementów z dodatkami jest mniejsza ilość ciepła twardnienia, w porównaniu z wytrzymałością. Na jeden MPa wytrzymałości przypada więc mniejsza ilość kJ. Obliczone wartości podano w tablicy 5. Natomiast korelacja ta pokazuje większą ilość ciepła hydratacji w odniesieniu do wytrzymałości w przypadku cementu kontrolnego po 24 i 48 godzinach hydratacji.

7. Podsumowanie

W artykule przedstawiono nową koncepcję wytwarzania cementów szybkotwardniejących, w których do zwiększenia wytrzymałości wykorzystano krystalizację ettringitu. W tym celu do cementu portlandzkiego dodawano fazę $C_{12}A_7$ oraz spiek anhydrytowo-wapienny. Tak wytworzone cementy pozwoliły na uzyskanie bardzo dobrych wytrzymałości wczesnych, bez ich zmniejszenia po 180 dniach, w porównaniu do zapraw z przemysłowego cementu portlandzkiego.

Praca finansowana w ramach projektu N N507 610 338.

increase is applied. For this purpose, $C_{12}A_7$ and anhydrite–lime sinter were added to the Portland cement. Cements prepared in this way allowed to obtain a very good early strengths, without decreasing it increase after 180 days of hardening, compared to the mortars of industrial Portland cement.

This work was supported by Polish project N N507 610 338.

Literatura / References

1. W. Kurdowski „Chemia cementu i betonu” Polski Cement – PWN, Kraków–Warszawa 2010.
2. J. Grzymek, Cement Wapno Gips, **9**, 81 (1953).
3. W. Kurdowski „Poradnik technologa przemysłu cementowego” Arkady, Warszawa 1981.
4. W. Kurdowski „The influence of barium on properties of Portland clinker” PWN Warszawa-Kraków 1972.
5. Th. Chvatal, New rapid setting cement, Zement-Kalk-Gips, **26**, 385-391 (1973).
6. „Synthesis of expansive anhydrite matrix with lime and calcium aluminosulfate. Study of ettringite expansion” Project report No N N507 450934 (In Polish).
7. A. Stok, Z. Konik, J. Małolepszy, W. Roszczynialski „Metod of obtaining of alumino-sulfo-calcerous expansive agent for cement” Polish Patent No PL 205475.
8. Z. Konik, J. Małolepszy, W. Roszczynialski, A. Stok „Effect of expansive additive on the properties of some selected cements”, Cement Wapno Beton, **73**, 4, 234-240 (2006).
9. Z. Konik, J. Małolepszy, W. Roszczynialski, A. Stok, Production of expansive additive to portland cement; J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 605-609 (2007).
10. Ł. Kotwica, J. Małolepszy, Z. Konik, G. Jaśkiewicz “Badania wpływu parametrów syntezy na kinetykę hydratacji matrycy siarczanowo-wapniowej stosowanej jako źródło jonów w dodatkach przyspieszających twardnienie cementu”, s. 569–576, Dni Betonu, Wisła, 8–10 października 2012.
11. Ł. Kotwica, J. Małolepszy, Z. Konik “Hydration kinetics of lime – calcium sulfonate matrices used in quick hardening cement additives” Ceramika, **115** (2013).
12. H. F. W. Taylor, “Chemistry of Cement”, Thomas Telford, Londyn 1997.
13. H. F. W. Taylor, w “Calcium Hydroxide in Concrete” (red. J. Skalny, J. Gebauer, I Odler), s. 211, The American Ceramic Society, Westerville 2001.