

# Wpływ stopnia rozdrobnienia dodatków ekspansywnych na właściwości cementu

## Influence of fineness of expansive components on cement properties

### 1. Wprowadzenie

Ostatnio występuje duże zapotrzebowanie na cementy specjalne, których zaczyny mają dobre właściwości, a szczególnie wykazują zrównoważony skurcz (1-4). Cementy ekspansywne wytwarza się poprzez równoczesne mielenie klinkieru portlandzkiego, gipsu i specjalnych dodatków, a mianowicie żużla glinowego oraz klinkierów złożonych z siarczano-glinianów, siarczano-gliniano-żelazianów i siarczano-żelazianów (5, 6). Główne czynniki wpływające na właściwości cementu obejmują skład cementu, a szczególnie mineralny skład klinkieru portlandzkiego, rodzaj dodatku ekspansywnego, stopień rozdrobnienia cementu i jego składniki.

Celem niniejszej pracy jest badanie wpływu rodzaju i stopnia rozdrobnienia składników ekspansywnych na właściwości cementu.

### 2. Materiały i metody

W niniejszej pracy stosowano klinkier portlandzki (PCC), naturalny gips, żużel glinowy (AS), klinkier: siarczanowo-glinianowy (SAC), siarczanowo-glinianowo-ferrytowy (SAFC) i siarczanowo-ferrytowy (SFC). Chemiczny i mineralny skład tych materiałów podano w tablicach 1 i 2.

Cementy wyprodukowano przez wspólne zmielenie klinkieru portlandzkiego, składników ekspansywnych i gipsu w młynie

### 1. Introduction

Nowadays there is a high interest in development of special cement which can form the paste of good properties and especially with compensated shrinkage (1-4). Expansive cements are produced by simultaneous grinding of Portland Cement clinker, gypsum and special additives, namely alumina slag, sulphoaluminate, sulphoaluminoferrite and sulphoferrite clinkers (5, 6). The main factors governing the properties of cement are the composition of cement and particularly mineralogical composition of PC clinker, the type of expansive component, fineness of cement and its components.

The objective of this paper is the study of influence of type and fineness of expansive components on cement properties.

### 2. Materials and methods

In this study Portland cement clinker (PCC), natural gypsum, alumina slag (AS), and sulphoaluminate (SAC), sulphoaluminoferrite (SAFC) and sulphoferrite (SFC) clinkers we used. Chemical and mineralogical composition of these materials is shown in Tables 1 and 2.

Cements were produced by common grinding of Portland cement clinker, expansive component and gypsum in the ball mill. Fineness of all cements was 340 m<sup>2</sup>/kg. The strength of cements was mea-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF THE MATERIALS

Składnik/Component	Zawartość, % mas./Content, mass %							
	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>	R <sub>2</sub> O	n. d.
Clinker of Podolsk plant	20,10	4,56	8,72	62,75	1,99	0,57	1,58	0,92
Alumina slag	10,50	47,00	0,80	39,35	-	-	-	0,12
Sulfoaluminate clinker	12,77	14,73	3,20	51,45	1,76	10,45	1,14	2,70
Sulfoferrite clinker	12,23	3,09	23,79	51,83	1,92	5,19	1,18	0,11
Sulfoaluminoferrite clinker	14,76	10,87	13,78	56,39	2,04	2,39	1,09	0,51

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD MINERALNY SKŁADNIKÓW

## MINERAL COMPOSITION OF COMPONENTS

Składnik Component	Zawartość, % mas./Content, mass %								
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CA	C <sub>2</sub> AS	SAC	SFC*	SAFC**
PCC	60	12	3	21	-	-	-	-	-
AS	-	7	-	-	55	38	-	-	-
SAC	-	37	-	-	-	-	47	-	-
SAFC	-	30	-	-	-	-	-	60	-
SFC	12	30	-	-	-	-	-	-	58

$$SFC^* = C_2F \cdot \bar{S}_{0,8}$$

$$SAFC^{**} = C_2A_xF_{1-x} \cdot \bar{S}_n - 58\%, A/F = 0,79$$

kulowym. Stopień rozdrobnienia wszystkich wynosił 340 m<sup>2</sup>/kg. Wytrzymałość cementów oznaczano na próbkach zapraw o wymiarach 4x4x16 cm, przygotowanych zgodnie z normą EN 196-2, przy stosunku cementu do piasku równym 1:3.

### 3. Wyniki i dyskusja

Cementy wytwarzane z klinkierów siarczanowo-glinianowo-ferytowych i siarczanowo-ferytowych mają ten sam czas wiązania jak kliniczny cement portlandzki. Natomiast cementy otrzymane z żużla glinowego i klinkieru siarczanowo-glinianowego wykazują szybkie wiązanie (tablica 3).

Porównawcze badania cementów ekspansywnych wykazały, że ich wytrzymałość i ekspansja zależą od rodzaju składnika eks-

sured on mortar bars of dimension 4x4x16 cm, prepared according to EN 196-2 with cement to sand ratio equal 1:3.

### 3. Results and discussion

Cements produced of sulphoalumoferrite and sulphoferrite clinkers have the same setting time as classic Portland cement. On the contrary cements prepared of alumina slag and sulphoaluminate clinker are fast setting (Table 3).

Comparative tests of prepared expansive cements have shown that their strength and expansion depend of expansive component type. The best properties have the cements produced of AS and SAC. Cements with SAFC and SFC have the lower strength and expansion.

Tablica 3 / Table 3

## WŁAŚCIWOŚCI CEMENTÓW

## PROPERTIES OF CEMENTS

Cement	S, m <sup>2</sup> /kg	Wodożądność Water demand %	Czas wiązania, h-min Setting time, hour-minute	
			initial	final
PC-clinker + AS + G*	320	25,5	0-30	0-55
PCC + SAC + G	380	26,9	0-30	0-40
PCC + SFC + G	340	24,5	1-55	2-35
PCC + SAFC + G	328	25,4	1-30	2-05

G\* – gips/gypsum

Cement fineness has a greater influence on expansion and it is to note, that the specific surfaces of Portland cement as well as of expansive component are equally important.

Cements strength are depicted in Table 4 and expansive measurements are shown in Fig.1.

To study the influence of expansive components fineness on cement properties they were ground to the specific surface of 400-560 m<sup>2</sup>/kg and Portland cement had the surface area equal 310 m<sup>2</sup>/kg.

Tablica 4 / Table 4

## WYTRZYMAŁOŚĆ CEMENTÓW

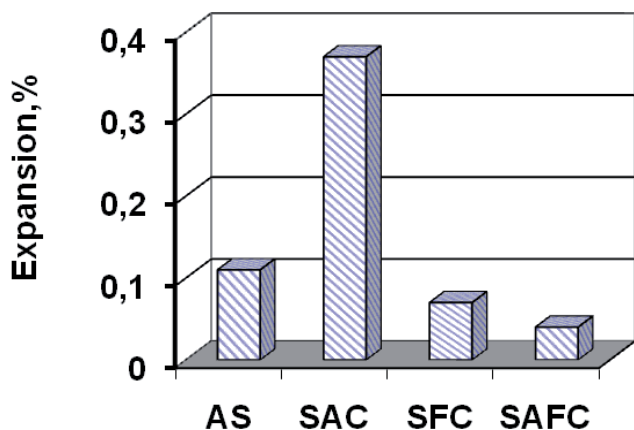
## STRENGTH OF CEMENTS

Cement	Wytrzymałość na zginanie, MPa, po dniach Bending Strength, MPa, after days				Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po dniach Compressive strength, MPa, after days			
	3	7	14	28	3	7	14	28
PCC+AS+G	3,3	4,65	5,38	6,02	49,98	40,81	35,36	75,70
PCC+SAC+G	3,1	4,24	4,87	5,32	46,01	68,00	76,15	80,05
PCC+SFC+G	1,8	2,46	2,89	4,00	19,78	20,12	23,55	41,97
PCC+SAFC+G	2,2	4,13	4,98	5,21	29,10	43,03	45,05	61,77

pansywnego. Najlepsze właściwości mają cementy wytwarzane z AS i SAC. Cementy z dodatkami SAFC i SFC mają mniejszą wytrzymałość i ekspansję.

Stopień rozdrobnienia cementu ma większy wpływ na ekspansję i trzeba rozważyć, że powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego oraz składnika ekspansywnego mają jednakowe znaczenie.

Wytrzymałość cementów podano w tabelcy 4, a pomiary ekspansji na rysunku 1.



Rys. 1. Ekspansja cementów z dodatkami ekspansywnymi po 28 dniach twardnienia

Fig.1. Expansion of produced cements with expansive additions after 28 days of hardening

W celu zbadania wpływu stopnia rozdrobnienia składników ekspansywnych na właściwości cementu zostały one zmielone do powierzchni właściwej w zakresie 400-560 m<sup>2</sup>/kg, a cement portlandzki miał powierzchnię 310 m<sup>2</sup>/kg.

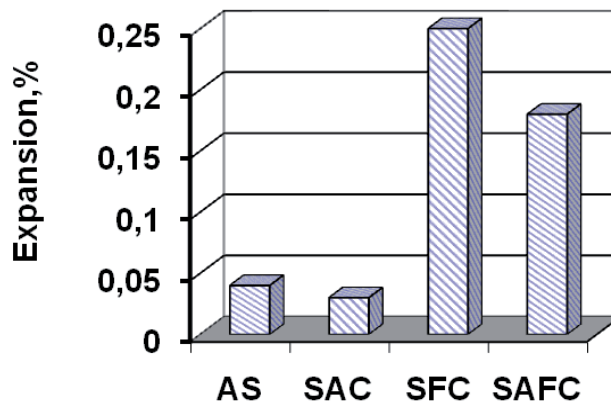
W celu oznaczenia rozkładu ziarnowego składników ekspansywnych zastosowano aparat „Master sizer”. Analiza wykazała, że wymiar cząstek leży głównie w zakresie 10-20 μm. Rozkład ziarnowy pokazano w tabelcy 5.

Cementy przygotowano mieszając składniki ekspansywne z cementem portlandzkim. Wyniki pomiarów podano w tablicach 6 i 7 oraz pokazano na rysunku 2.

Otrzymane wyniki pokazują, że zwiększenie powierzchni właściwej składników ekspansyw-

For grain-size distribution of expansive components the tester “Mastersizer” was used. The analysis has shown that particles size was chiefly concentrated in the range 10-20 μm. Size particle distribution is given in Table 5.

Cements were prepared by mixing the expansive components with Portland cement. Test results are given in Tables 6 and 7 and presented in Fig. 2.



Rys. 2. Ekspansja mieszanych cementów po 28 dniach twardnienia

Fig. 2. Expansion of mixed cements after 28 days of hardening

The obtained results showed that the increase of specific surface of expansive components increases simultaneously the setting time of cement except in case of sulphoferrite additive. Cements with the addition of alumina slag and sulphoaluminate clinker have high strength and low expansion. Contrary to these results cements

Tablica 5 / Table 5

ROZKŁAD ZIARNOWY SKŁADNIKÓW EKSPANSYWNYCH

GRAIN-SIZE DISTRIBUTION OF EXPANSIVE COMPONENTS

Składnik ekspansywny Expansive component	S, m <sup>2</sup> /kg	Udział składników (μm), w % mas. Particles (μm) share, mass %					
		>60	40-60	20-40	10-20	2-10	<2
Alumina slag	416	32	10	20	14	16	8
Sulphoaluminate clinker	565	8	10	23	18	30	11
Sulphoferrite clinker	399	6	12	22	18	27	15
Sulphoalumoferrite clinker	423	15	5	8	17	47	8

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI MIESZANYCH CEMENTÓW

THE PROPERTIES OF MIXED CEMENTS

Cement	S, m <sup>2</sup> /kg Składnika ekspansywnego of expansive component	S, m <sup>2</sup> /kg Cementu of cement	Wodożądność Water demand, %	Czas wiązania Setting time, h-min	
				Początek Initial	Koniec Final
OPC+AS+G	416	322	25,25	1-30	2-50
OPC+SAC+G	565	360	27,50	0-45	1-05
OPC+SFC+G	399	321	25,50	1-15	2-30
OPC+SAFC+G	423	349	25,50	3-45	4-20

## WYTRZYMAŁOŚĆ MIESZANYCH CEMENTÓW

## STRENGTH OF MIXED CEMENTS

Cement	S, m <sup>2</sup> /kg EC*	Wytrzymałość na zginanie Bending strength, MPa po dniach / after days				Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa po dniach/after days			
		3	7	14	28	3	7	14	28
OPC+AS+G	416	4,23	5,55	5,58	7,12	50,9	64,8	65,4	85,4
OPC+SAC+G	565	4,35	5,12	5,87	6,82	49,7	69,9	79,7	89,0
OPC+SFC+G	399	2,05	2,53	2,80	3,60	20,0	22,1	23,7	40,7
OPC+SAFC+G	423	2,35	4,08	4,75	5,09	27,8	42,8	46,1	58,5

EC\* – składnik ekspansywny/expansive component

nych zwiększa równocześnie czas wiązania cementu z wyjątkiem dodatku siarczano-ferrytu. Cementy z dodatkiem żużla glinowego i klinkieru siarczanowo-glinianowego mają dużą wytrzymałość i małą ekspansję. Natomiast cementy z klinkierami siarczanowo-ferrytowymi i siarczanowo-glinianowo-ferrytowymi wykazują większą ekspansję lecz mniejszą wytrzymałość.

Jako wyjaśnienie do otrzymanych wyników można podać, że większa powierzchnia właściwa składników ekspansywnych przyspiesza ich hydratację. Prowadzi to do utworzenia mniejszych kryształów ettringitu co powoduje mniejszą ekspansję zaczynu cementowego. Mniejsza aktywność hydrauliczna siarczano-ferrytów i siarczano-gliniano-ferrytów wymaga zastosowania większego stopnia ich rozdrobnienia.

Ponieważ składniki ekspansywne miały się trudno; ich cząstki gromadzą się w grubszej frakcji ziarnowej cementu i hydratyzują wolno, tworząc duże kryształy co powoduje większą ekspansję zaczynu cementowego.

#### 4. Wnioski

1. Właściwości cementów ekspansywnych zależą od składnika ekspansywnego i jego rozkładu ziarnowego.
2. W celu otrzymania cementów ekspansywnych z dodatkiem klinkieru siarczanowo-glinianowego lub żużla glinowego konieczne trzeba zmielić te składniki razem z klinkierem portlandzkim i gipsem.
3. Lepszą metodą produkcji dobrej jakości cementów ekspansywnych z dodatkiem siarczano-ferrytu lub siarczano-gliniano-ferrytu, jest oddzielny przemiał składników cementu.
4. Cementy o skompensowanym skurczu można wytwarzać obiema metodami, to znaczy za pomocą wspólnego lub oddzielnego przemiału i mieszania składników w tym drugim przypadku.
5. Cementy z dodatkiem żużla glinowego lub klinkieru siarczanowo-glinianowego wykazują szybkie wiązanie i z tego powodu trzeba stosować opóźniacze.

with sulphoferrite and sulphoalumino-ferrite clinkers show higher expansion and lower strength.

As an explanation to the obtained results it can be stated that the higher specific surface of expansive components causes their faster hydration. It leads to the formation of small ettringite crystals which cause smaller expansion of cement paste. The lower hydraulic activity of sulphoferrite and sulphoalumino-ferrite clinkers requires the higher fineness.

Because the expansive components are difficult to grind their particles are in the large-size fraction which is hydrating slowly and forms large crystals that lead to higher expansion of cement paste.

#### 4. Conclusions

1. The properties of expansive cements depend of the expansive components type and their grain-size distribution.
2. To obtain expansive cements with alumina slag or sulphoaluminate clinker as expansive additives it is necessary to grind these components together with Portland cement clinker and gypsum.
3. The better method of good quality expansive cements production with sulphoferrite or sulphoalumino-ferrite additives is to apply separate grinding of cement components.
4. Shrinkage-compensated cements can be produced by both method i.e. common or separate grinding and mixing of the components in the second case.
5. Cements with alumina slag and sulphoaluminate clinker additives are fast setting therefore it is necessary to use retarders.

#### Literatura / References

1. V. V. Michajlov, S. L. Litver, Expansive and self-stressing cements and self-stressing reinforced concrete construction. – Moscow, Strojizdat, 1974.
2. T. V. Kouznetsova, Chemistry and technology of expansive and self-stressing cements. – Moscow, VNIIESM, 1980.
3. Y. R. Krivoborodov, S. V. Samchenko, Physic-chemical properties of sulphated clinkers. – Moscow, VNIIESM, 1991.
4. A. P. Osokin, Y. R. Krivoborodov, E. N. Potapova, Modified Portland cement. – Moscow, Strojizdat, 1993.
5. A. P. Osokin, Y. R. Krivoborodov, Sulphoferrite cements and their properties. – Proceedings of RCTU, v. 137, p. 23-29, Moscow 1985.
6. S. V. Samchenko, Calcium sulphoalumino-ferrites and cements on their base. – Monograph, RCTU, Moscow 2004.