



MARIUSZ DĄBROWSKI<sup>1)</sup>  
JAN MAŁOLEPSZY<sup>2)</sup>

## WŁAŚCIWOŚCI BETONU Z CEMENTÓW ŻUŻŁOWO-WAPIENNYCH

**STRESZCZENIE.** Przedstawiono wyniki kompleksowych badań eksperymentalnych cementów żużłowo-wapiennych, wytworzonych przez zmieszanie klinkieru portlandzkiego z granulowanym żużłem wielkopieczowym i kamieniem wapiennym o różnym rozdrobnieniu. Wykonane z nich zaprawy poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie oraz badaniu mikrostruktury porów za pomocą porozymetrii rtęciowej. Po ekspozycji próbek na agresję jonów siarczanowych i chlorkowych przez okres 360 dni dokonano obserwacji produktów korozyjnych w mikroskopie skaningowym. Zaprojektowano mieszanki betonowe napowietrzane i nie-napowietrzane z cementem hutniczym oraz wybranym cementem żużłowo-wapiennym. Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości, mrozoodporności oraz mikrostruktury betonów. Stwierdzono, że częściowe zastąpienie klinkieru kamieniem wapiennym powoduje poprawienie urabialności mieszanki. Dodatek kamienia wapiennego obniżył wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów, a ich odporność na działanie środowisk agresywnych była podobna jak w przypadku cementu CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA.

### 1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach mamy do czynienia ze wzrastającym zapotrzebowaniem rynku budowlanego na materiały wiążące, a w szczególności na cementy, które są niezbędne dla rozwoju budownictwa. Przewidywany w Polsce wzrost produkcji cementów jest ograniczony przez dyrektywy unijne, które w ramach programu zrównoważonego

<sup>1)</sup> mgr inż. – doktorant w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie

<sup>2)</sup> prof. dr hab. inż. – Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

rozwoju gospodarki narzucają ograniczenie emisji CO<sub>2</sub>, ustalając limity tego gazu emitowanego podczas procesu technologicznego do atmosfery przez poszczególne gałęzie przemysłu. Produkcja cementu związana jest z dużą emisją CO<sub>2</sub> na jednostkę masy produktu. Emisję CO<sub>2</sub> można ograniczyć między innymi przez produkcję cementów z dużą ilością dodatków mineralnych, zastępujących w cemencie energochłonny klinkier portlandzki [1]. Dzięki możliwości łączenia kilku dodatków mineralnych w jednym cemencie możliwe jest otrzymanie z nich betonów różniących się właściwościami [2]. Ponieważ pozyskiwanie najpopularniejszych w Polsce dodatków, takich jak popioły lotne krzemionkowe (V) i granulowane żużle wielkopiecowe (S) [3], jest coraz trudniejsze, poszukuje się możliwości wykorzystania innych dodatków mineralnych. Pionierem w produkcji cementów wieloskładnikowym stała się Grupa Lafarge, która przy ich produkcji wykorzystywała znaczne ilości kamienia wapiennego. W Polsce kamień wapienny stosowany jest przeważnie jako składnik drugorzędny cementów oraz jako główny składnik cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B - M.

Korzyści wynikające ze stosowania dodatku mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego są powszechnie znane i opisane w wielu pracach [4 - 8]. Granulowany żużel wielkopiecowy jest produktem ubocznym w procesie wielkopiecowym przy produkcji surówki żelaza [9]. Jest dodatkiem o charakterze hydraulicznym. W skład chemiczny żużli wchodzi przede wszystkim takie tlenki jak CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, które stanowią 95% całości masy żużla [5]. Oprócz tlenków głównych występują pewne ilości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oraz alkaliów i siarczków (pozostałe 5%), których udział prowadzi do pewnych zmian mineralogicznych takiego złożonego układu [7, 10]. W Polsce występują żużle słabozasadowe, które zbudowane są głównie z fazy szklistej (ponad 90%). Mineralami dominującymi w ich składzie są mellility (roztwory stałe gelenitu C<sub>2</sub>AS i akermanitu C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>) oraz niewielkie ilości monticelitu CMS i merwinitu C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> [4, 5]. Głównymi produktami hydratacji powstającymi w układzie żużel - klinkier portlandzki jest faza C-S-H o mniejszym stosunku C/S, niż to ma miejsce w przypadku cementów portlandzkich [10]. W tym samym okresie tworzą się kryształy ettryngitu występujące w postaci cienkich igiełek, który ostatecznie przechodzi w monosiarczanoglinian tworząc roztwory stałe z C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. Powstające hydraty gelenitu (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) w środowisku wodorotlenku wapnia przechodzą w fazę typu hydrogranatu [11]. Cementy z dodatkiem żużla charakteryzują się wolniejszym tempem przyrostu wytrzymałości w początkowych okresach dojrzewania niż to ma miejsce w cementach portlandzkich. Obserwuje się duże przyrosty wytrzymałości zapraw i betonów po dłuższych okresach dojrzewania niż 28 dni [2].

Wapień jest skałą osadową, której głównym minerałem jest kalcyt, czyli węglan wapnia (CaCO<sub>3</sub>). Kamień wapienny jest materiałem miękkim w porównaniu z klinkierem portlandzkim, jak i granulowanym żużlem wielkopiecowym [13, 14]. Jego wspólny przemiał z klinkierem portlandzkim powoduje znacznie większe rozdrobnienie niż rozdrobnienie ziaren klinkieru. Dlatego wielu autorów twierdzi, że pełni on w zaczynie cementowym rolę mikrowypełniacza, zapewniając dużą szczelność [13, 15]. Najbardziej pożądaną frakcją kamienia wapiennego powodującą uszczelnienie matrycy cementowej są ziarna poniżej 10 μm, które lokują się w pustkach pomiędzy większymi

ziarnami cementu [11, 16]. Wapień w cemencie portlandzkim powoduje powstawanie uwodnionych karboglinianów ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). Powstają one w wyniku reakcji wapienia z uwodnionymi glinianami wapnia i ich niewielkie ilości lokują się w strefie granicznej z ziarnami  $\text{C}_3\text{A}$  i ziarnami kruszywa zwiększając w ten sposób chropowatość, a tym samym wytrzymałość połączenia zaczyn – ziarno. Karbogliniany powodują niewielkie zwiększenie wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia cementu z dodatkiem kamienia wapiennego [17, 18]. Dlatego dodatek wapienia zwiększa reaktywność klinkieru [19]. Należy jednak powiedzieć, że reakcja uwodnionych glinianów z  $\text{CaCO}_3$  przebiega z niewielką szybkością i udział monokarboglinianu ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) w zaczynie jest niewielki [18].

Optymalizacją stosowania dodatków mielonego granulowanego żużła wielkopiecowego i kamienia wapiennego zajmował się Menenedez i inni [21, 22]. Przedstawili oni wykresy pokazujące, jaką wytrzymałość można osiągnąć zmieniając proporcje tych dodatków w cemencie. W każdym okresie dojrzewania inny skład mieszaniny dodatków odpowiada za najwyższe wytrzymałości. Dodatek kamienia wapiennego w ilości 10% w mieszance dodatków jest najkorzystniejszy i zwiększa on najbardziej wytrzymałości początkowe. Natomiast wraz z czasem dojrzewania bardziej korzystnie z punktu widzenia wytrzymałości staje się stosowanie większych ilości żużła [20].

Dodatek kamienia wapiennego i mielonego granulowanego żużła wielkopiecowego do cementów i betonów powoduje polepszenie właściwości reologicznych mieszanek [2, 15, 21]. Badania [15, 22, 24] pokazują, że mieszanina dodatków żużła i wapienia wyraźnie obniża wytrzymałość cementów w porównaniu do cementu CEM I. Jednakże przy wspólnym przemiele żużła, klinkieru, gipsu i kamienia wapiennego powstaje spoiwo, w którym kamień wapienny jest najbardziej rozdrobnionym minerałem i pełni on rolę „zarodka krystalizacji” [17, 18]. Takie spoiwo wykazuje mniejszą wodozadržność oraz krótszy początek czasu wiązania [25, 26].

W literaturze potwierdzony jest korzystny wpływ dodatku mielonego granulowanego żużła wielkopiecowego na odporność korozyjną cementu [27, 28]. Dodatek kamienia wapiennego natomiast poprawia jedynie odporność na korozję siarczanową [26, 29, 30]. Stosowanie dodatków kamienia wapiennego i mielonego granulowanego żużła wielkopiecowego w cemencie w ilościach większych niż 35% (ilość określona dla cementów portlandzkich wieloskładnikowych) nie jest jeszcze dokładnie poznane. Dlatego autorzy postanowili przeprowadzić badania cementów żużlowo-wapiennych, w których zawartość dodatków jest znacznie większa niż w poznanych i obecnie stosowanych cementach (do 75% dodatków).

## 2. PROGRAM BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

### 2.1. CEL BADAŃ

Celem przeprowadzonych badań jest określenie wpływu ilości stosowanego kamienia wapiennego, jako jednego ze składników cementów żużlowo-wapiennych, na wybrane właściwości zapraw i betonów, a w szczególności na ich trwałość. Badania

doświadczalne podzielono na dwa etapy. Pierwszy etap polegał na zbadaniu wybranych właściwości spoiw żuźlowo-wapiennych. W drugim etapie spośród przebadanych zapraw wybrano jedno ze spoiw, z którego wykonano mieszanki betonowe do dalszych badań i porównano z właściwościami betonu z cementem CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA.

## 2.2. METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Pierwszy etap badań obejmował przygotowanie spoiw z surowców podstawowych (klinkier, gips, kamień wapienny i mielony granulowany żużel wielkopiecowy). Składniki spoiwa były najpierw mielone, a następnie homogenizowane w mieszalniku. Sporządzone spoiwa zostały poddane badaniom:

- powierzchni właściwej metodą Blaine'a, zgodnie z normą PN-EN 196-6 [31],
- wodozadržności spoiwa według PN-EN 196-3 [32],
- początku i końca czasu wiązania aparatem Vicata zgodnie z normą PN-EN 196-3 [32],
- uziarnienia wybranych spoiw za pomocą urządzenia MASTERSIZER 2000 firmy Malvern z przystawką HYDRO 2000G; badania objęły kamień wapienny oraz cementy żuźlowo-wapienne o zawartości kamienia wapiennego przekraczającej 25%.

Następnie z przygotowanych spoiw wykonano zaprawy normowe ( $w/c = 0,5$ ; piasek/cement = 3/1) i określono następujące właściwości:

- wytrzymałość na ściskanie po 2, 7, 28, 56 i 90 dniach dojrzewania w wodzie o temperaturze 20°C – na beleczkach o wymiarach 40 × 40 × 160 mm zgodnie z normą [33],
- odporność korozyjna w środowisku jonów chlorkowych – na beleczkach o wymiarach 25 × 25 × 100 mm przetrzymywanych w roztworze korozyjnym (1 dm<sup>3</sup> roztworu zawierał: 250g NaCl, 64g MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 14g KCl, 14g MgSO<sub>4</sub>), imitującym dziesięciokrotnie zateżony roztwór wody morskiej [34]. Odporność korozyjną określono, jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbek z roztworu korozyjnego do wytrzymałości próbek świadków przechowywanych w wodzie po 90, 180, 270 i 360 dniach ekspozycji. Roztwór korozyjny wymieniało, co 28 dni,
- odporność korozyjna w środowisku jonów siarczanowych – zgodnie z normą PN-B-19797 [35]. Odporność korozyjną określono przez pomiar zmian liniowych próbek, przechowywanych w roztworze o stężeniu 23,75g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, w porównaniu do zmian liniowych próbek przechowywanych w wodzie. Roztwór korozyjny wymieniało, co 28 dni, a pomiar zmian liniowych próbek badano co 90 dni od dnia umieszczenia w medium agresywnym chemicznie.

Mikrostrukturę zapraw zbadano następującymi metodami:

- porozymetria rtęciowa – przy użyciu urządzenia Porosimeter Series 2000 firmy Carlo Erba Strumentazione model 65-65/a-70 na próbkach dojrzewających w wodzie przez 90 dni,
- mikroskopia skaningowa (SEM - EDS) – przy użyciu urządzenia NOVA 200 nanoSEM na próbkach zapraw narażonych na korozję chlorkową i siarczanową po 120 i 240 dniach dojrzewania.

Przeprowadzono oznaczenie następujących właściwości mieszanek betonowych i betonów:

- zawartość powietrza w mieszance według normy PN-EN 12350-7 [36],
- konsystencja metodą opadu stożka – po wykonaniu mieszanki oraz 30 i 60 minut od zarobienia mieszanki zgodnie z PN-EN 12350-2 [37],
- wytrzymałość na ściskanie po 7, 28, 56 i 90 dniach pielęgnacji na kostkach sześciennych o krawędzi 100 mm – według normy PN-EN 12390-3 [38],
- nasiąkliwość po 28 dniach dojrzewania na kostkach sześciennych o krawędzi 100 mm – według PN-88-B 06250 [39],
- mrozoodporność metodą zwykłą – zgodnie z PN-88-B 06250 [39], przy czym przedłużono czas dojrzewania próbek z 28 do 40 dni, aby umożliwić dalszą hydratację granulowanego żużla wielkopieczowego w matrycy cementowej,
- charakterystyka porów w stwardniałym betonie w mikroskopie optycznym w świetle odbitym – zgodnie z PN-EN 480-11 [40].

### 2.3. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Do badań użyto następujące materiały:

- klinkier portlandzki,
- granulowany żużel wielkopieczowy zgodny z PN-EN 197-1 [3],
- kamień wapienny,
- reagips,
- piasek normowy zgodny z PN-EN 196-1 [33],
- cement CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA o wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania wynoszącej 46,2 MPa i powierzchni właściwej wg Blaine'a 3650 cm<sup>2</sup>/g,
- piasek o uziarnieniu do 2 mm, żwir frakcji 2 - 8 mm, żwir frakcji 8 - 16 mm,
- superplastyfikator na bazie eterów polikarboksylanów,
- domieszka napowietrzająca.

Właściwości chemiczne i fizyczne surowców użytych do sporządzenia spoiw przedstawiono w tablicach 1 ÷ 3.

Tablica 1. Skład chemiczny surowców  
Table 1. Chemical composition of raw materials

Składnik	Klinkier	Granulowany żużel wielkopiecowy (S)	Kamień wapienny (LL)I	Reagips
Straty prażenia [%]	0,2	–	42,3	–
CaO [%]	66,3	44,9	51,3	31,9
SiO <sub>2</sub> [%]	22,2	37,6	2,7	1,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	5,3	7,0	0,3	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	3,0	2,3	0,7	0,1
MgO [%]	1,3	6,2	0,8	0,5
SO <sub>3</sub> [%]	0,6	0,3	0,1	43,0
K <sub>2</sub> O [%]	0,8	0,7	–	0,05
Na <sub>2</sub> O [%]	0,1	0,2	–	0,03
Cl <sup>-</sup> [%]	0,03	0,03	–	0,04
CaO <sub>w</sub> [%]	1,3	–	–	–

Klinkier charakteryzuje się typowym składem chemicznym dla klinkierów portlandzkich. Skład żużła charakteryzuje się wysoką zawartością fazy szklistej (powyżej 90%) oraz niską zawartością  $Al_2O_3$ . Moduł aktywności żużła  $M_a$  wynosi 1,55 i jest typowy dla polskich słabozasadowych granulowanych żużli wielkopieczowych [6]. Zarówno kamień wapienny jak i reagips są składnikami o niewielkiej zawartości składników obcych. Zawartość  $CaCO_3$  w kamieniu wapiennym wynosi 95,5%. Kamień wapienny klasyfikuje się do klasy LL, gdyż zawartość węgla organicznego (TOC) jest mniejsza od 0,20% i wynosi 0,07%. Na podstawie składu chemicznego w tabelicy 1, korzystając ze wzorów Bogue'a, obliczono skład mineralny klinkieru portlandzkiego (tabl. 2). Skład jest typowy dla klinkierów portlandzkich. Należy zauważyć znaczną zawartość glinianu trójwapieniowego ( $C_3A$ ), która ponad trzykrotnie przekracza wartość graniczną dopuszczalną dla cementów siarczanoodpornych.

Trzeba również zauważyć, że używany w badaniach klinkier z gipsem został zmielony do wysokiej powierzchni, odpowiadającej cementom klasy CEM I 52,5 R.

Tablica 2. Skład mineralny klinkieru obliczony wg wzorów Bogue'a  
Table 2. Mineral composition of clinker calculated according to Bogue'a formulas

Minerał	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
Udział minerału [%]	58,5	19,8	9,0	9,1

Tablica 3. Właściwości fizyczne surowców  
Table 3. Physical properties of raw materials

Surowiec	Powierzchnia właściwa [ $cm^2/g$ ]	Gęstość [ $g/cm^3$ ]
Klinkier 95% + reagips 5%	4300	3,11
Kamień wapienny	4000	2,53
Mielony granulowany żużel wlkopieczowy	3700	2,95

## 2.4. SKŁAD CEMENTÓW ŻUŻLOWO-WAPIENNYCH

Spoiwa otrzymane zostały w wyniku wspólnego mieszania klinkieru portlandzkiego, gipsu, kamienia wapiennego i granulowanego żużła wielkopieczowego. Kamień wapienny, jak i mielony granulowany żużel wielkopieczowy zmielono do różnych powierzchni właściwych według Blaine'a. Kamień wapienny domielono z 4000  $cm^2/g$  do powierzchni właściwej 5000  $cm^2/g$  i 8500  $cm^2/g$ , a żużel z 3700  $cm^2/g$  do powierzchni 4500  $cm^2/g$ . Przemiał żużła miał na celu zwiększenie aktywności hydraulicznej. W cementach jest najczęściej stosowany kamień wapienny o powierzchni właściwej 5000  $cm^2/g$  [12], natomiast nie miele się go do powierzchni większej niż 8000  $cm^2/g$ .



Wykonano trzy serie spoiw przy zróżnicowanym zastąpieniu klinkieru portlandzkiego kamieniem wapiennym (tabl. 4). W pierwszej serii spoiw, oznaczonej „F”, zastosowano granulowany żużel wielkopiecowy o powierzchni właściwej 4500 cm<sup>2</sup>/g oraz kamień wapienny o powierzchni 5000 cm<sup>2</sup>/g. W seriach „S” i „T” powierzchnia właściwa żużla wynosiła 3700 cm<sup>2</sup>/g, natomiast kamienia wapiennego odpowiednio 4000 cm<sup>2</sup>/g i 8500 cm<sup>2</sup>/g. W serii „F” wprowadzano kamień wapienny w ilości 5 i 15 % masy spoiwa. W serii „S” ilość wapienia (8500 cm<sup>2</sup>/g) wynosiła 5 - 30%, a w serii „T” 25 i 30% (kamień wapienny 4000 cm<sup>2</sup>/g) masy spoiwa.

Tablica 4. Skład przygotowanych cementów [kg/m<sup>3</sup>]  
Table 4. Composition of prepared cements [kg/m<sup>3</sup>]

Oznaczenie	Składniki cementów żużlowo-wapiennych						
	Klinkier	Żużel P-3700 <sup>*)</sup>	Żużel P-4500 <sup>*)</sup>	Kamień wapienny P-4000 <sup>*)</sup>	Kamień wapienny P-5000 <sup>*)</sup>	Kamień Wapienny P-8500 <sup>*)</sup>	Gips
F – 0	45	–	50	–	–	–	5
F – 5	40	–	50	–	5	–	5
F – 15	30	–	50	–	15	–	5
S – 0	45	50	–	–	–	–	5
S – 5	40	50	–	–	–	5	5
S – 15	30	50	–	–	–	15	5
S – 25	20	50	–	–	–	25	5
S – 30	20	45	–	–	–	30	5
T – 25	20	50	–	25	–	–	5
T – 30	20	45	–	30	–	–	5

Objaśnienie:  
\*) P – powierzchnia właściwa według Blaine’a [cm<sup>2</sup>/g]

## 2.5. SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH

Wstępny skład mieszanki betonowej ustalono metodą trzech równań. Uwzględniono przy tym kryteria dla składu betonów w klasie ekspozycji XF4, zgodnie z normą PN-EN 206-1 [4]. Za cement wzorcowy do betonu przyjęto CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA, natomiast jako cement żużlowo-wapienny wybrano spoiwo oznaczone S-30 (30% kamienia wapiennego o powierzchni 8500 cm<sup>2</sup>/g, 45% mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego o powierzchni 3700 cm<sup>2</sup>/g, 20% klinkieru portlandzkiego i 5% gipsu). Wykonano dwie serie mieszanek betonowych: napowietrzonych i nienapowietrzonych. Ilość domieszki napowietrzającej, niezbędnej do uzyskania projektowanej zawartości powietrza w mieszance, wynoszącej 4 - 6% została określona doświadczalnie. Ilość użytego superplastyfikatora była dobrana tak, aby dla cementu hutniczego otrzymać opad stożka mieszczący się w klasie konsystencji S3 (10 - 15 cm) i taka ilość została uznana za stałą w recepturze betonu (tabl. 5).



Tablica 5. Skład mieszanki betonowej [kg/m<sup>3</sup>]  
Table 5. Composition of concrete [kg/m<sup>3</sup>]

Składniki	Oznaczenie betonu			
	Hp	Wp	H	W
CEM III/A 32,5N	350	–	350	–
Cement żużlowo-wapienny S-30	–	350	–	350
Woda	157	157	157	157
Piasek 0-2	674	674	674	674
Żwir 2-8	505	505	505	505
Żwir 8-16	692	692	692	692
SP <sup>*)</sup> (0,6% m.c.)	2,1	2,1	2,1	2,1
DN <sup>**)</sup>	0,35	0,25	–	–

Objaśnienia:  
<sup>\*)</sup> SP – superplastyfikator  
<sup>\*\*)</sup> DN – domieszka napowietrzająca

### 3. WYNIKI BADAŃ

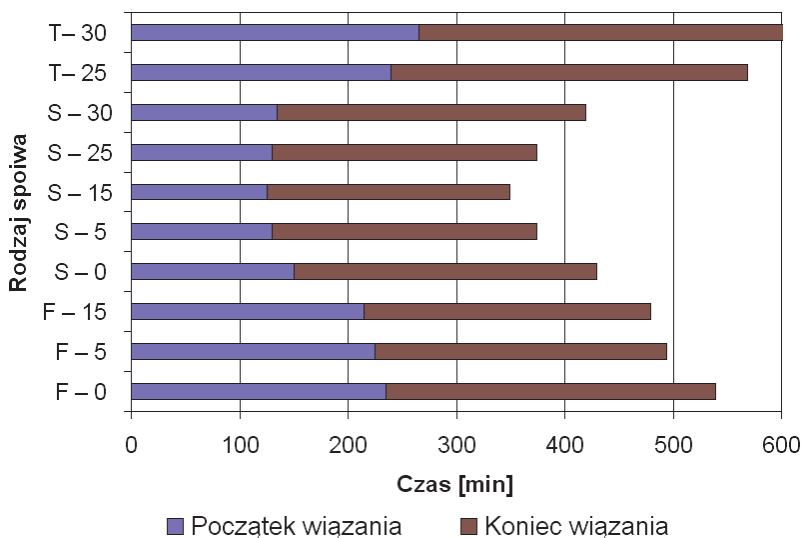
#### 3.1. ZAPRAWY CEMENTOWE

Wyniki oznaczenia wodożądności i powierzchni właściwej spoiw ze zmienną zawartością kamienia wapiennego przedstawia tablica 6. Dodatek kamienia wapiennego w badanych spoiwach w ilości do 15 % powoduje nieznaczne zmniejszenie wodożądności cementu. Zależność ta jest widoczna dla serii spoiw „F” i „S”.

Tablica 6. Powierzchnia właściwa i wodożądność spoiw  
Table 6. Specific surface and water requirement of binders

Oznaczenie spoiwa	Właściwość	
	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm <sup>2</sup> /g]	Wodożądność [%]
F – 0	4500	30,3
F – 5	4500	29,9
F – 15	4400	29,1
S – 0	4000	30,2
S – 5	4400	29,8
S – 15	5200	29,4
S – 25	5700	29,0
S – 30	6100	29,4
T – 25	3600	29,6
T – 30	3600	29,8

Wprowadzenie do spoiwa kamienia wapiennego powoduje przyspieszenie tak początku jak i końca czasu wiązania (rys. 1). Związane jest to najprawdopodobniej z własnościami fizycznymi hydrofobowych ziaren kamienia wapiennego, które wraz ze wzrostem rozdrobnienia powodują szybsze „uszywnianie” zaczynu cementowego.



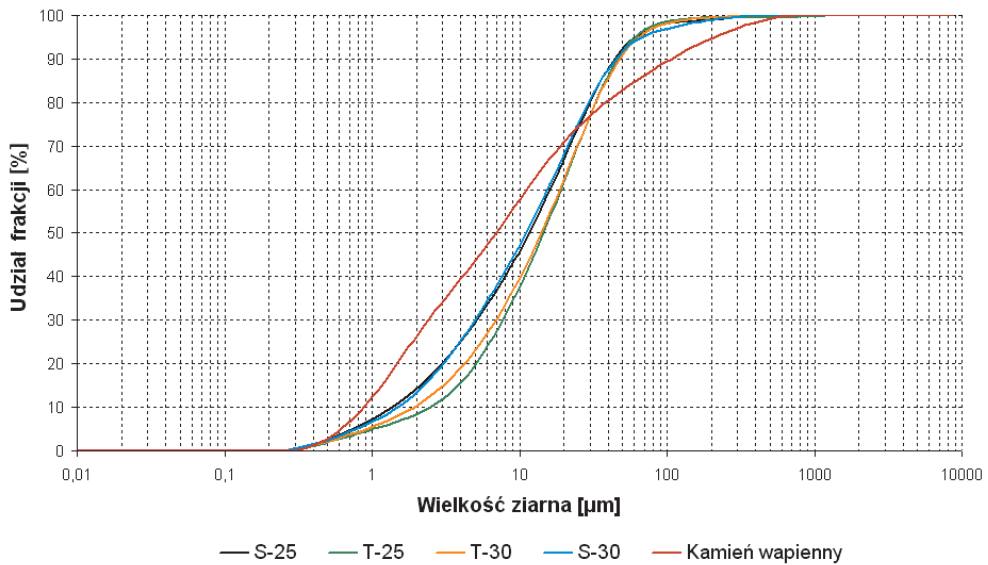
Rys. 1. Czas wiązania spoiw

Fig. 1. Setting time of binders

Wraz ze wzrostem rozdrobnienia kamienia wapiennego w spoiwie następuje skrócenie czasu początku wiązania. Związane jest to z faktem, że wprowadzenie drobniejszych frakcji wapienia intensyfikuje procesy hydratacyjne.

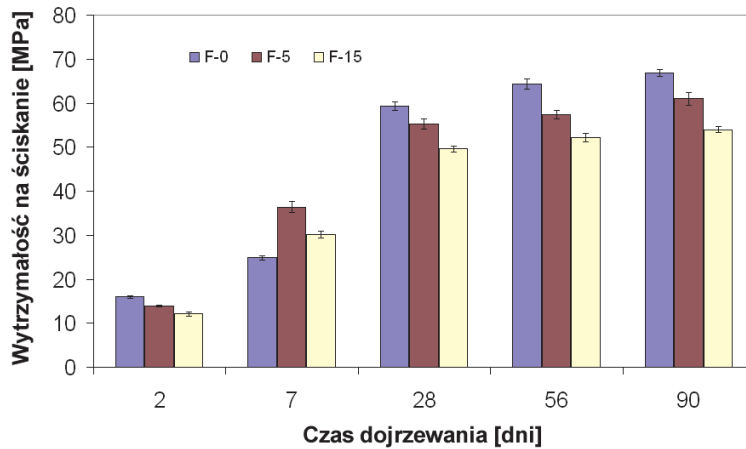
W przypadku spoiw serii „S” i „T” z dodatkiem 25% i 30% kamienia wapiennego zauważyć można, że wraz ze wzrostem powierzchni właściwej dodatku skraca się czas wiązania spoiw. Przy stosowaniu dodatku kamienia wapiennego zmielonego do powierzchni właściwej  $8500 \text{ cm}^2/\text{g}$ , według Blaine’a (seria „S”) ilość dodatku kamienia wapiennego ma minimalny wpływ na początek czasu wiązania. Różnice w czasie wiązania między spoiwami serii „S” wahają się w granicach od 5 do 10 min. Jedynie spoiwo bez dodatku wapienia ma w tej serii początek czasu wiązania o 15% dłuższy.

Wyniki pomiaru uziarnienia cząstek kamienia wapiennego i cementów żużlowo-wapiennych przedstawiono na rysunku 2. Istotnym czynnikiem determinującym skład ziarnowy spoiw jest dodatek kamienia wapiennego. Widoczna na rysunku 2 krzywa przedstawiająca rozdrobniony do powierzchni właściwej  $8500 \text{ cm}^2/\text{g}$  kamień wapienny pokazuje, że jego uziarnienie mieści się w szerokim zakresie wielkości ziaren (od  $0,3 - 1000 \mu\text{m}$ ). Jednakże najwięcej jest frakcji o wielkości od 1 do  $20 \mu\text{m}$ , która stanowi ponad 70% całości wapienia. Można przypuszczać, że powodują one poprawę szczelności elementów wykonanych ze spoiw z dodatkiem kamienia wapiennego.

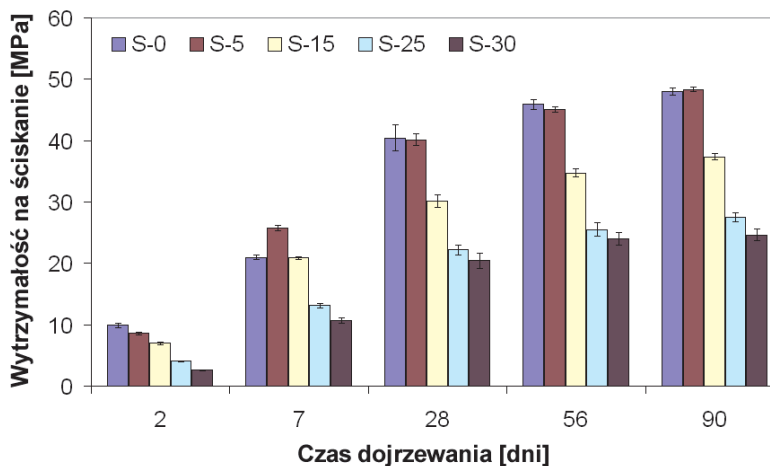


Rys. 2. Rozkład uziarnienia  
Fig. 2. Grain size distribution

Wyniki badań wytrzymałości zapraw na ściskanie przedstawiono na rysunkach 3 ÷ 5.

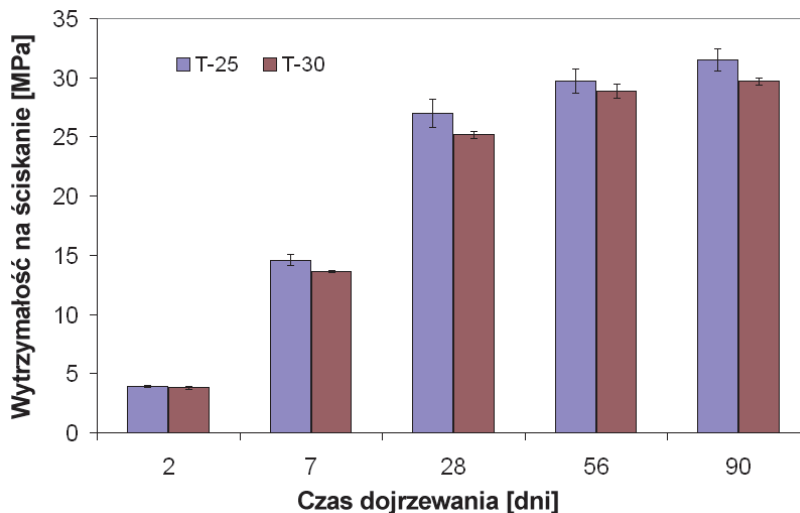


Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie spoiwa ze zmienną zawartością kamienia wapiennego – seria „F”  
Fig. 3. Compressive strength of binders with a variable content of limestone – “F” series



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie spoiwa ze zmienną zawartością kamienia wapiennego – seria „S”

Fig. 4. Compressive strength of binders with a variable content of limestone – “S” series



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie spoiwa ze zmienną zawartością kamienia wapiennego – seria „T”

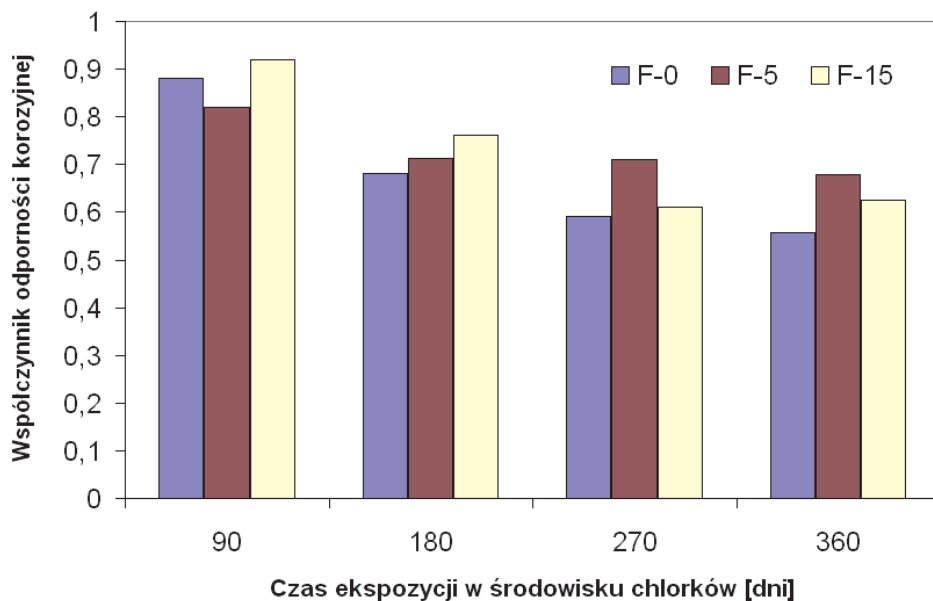
Fig. 5. Compressive strength of binders with a variable content of limestone – “T” series

Dodatek kamienia wapiennego w ilości 5 i 15% wpływa na poprawę wytrzymałości po 7 dniach dojrzewania, ale ma negatywny wpływ na wytrzymałości w wieku 28 dni i późniejszym. W przedziale zawartości 0 - 15% kamienia wapiennego widoczny jest linowy spadek wytrzymałości wraz z ilością wprowadzanego dodatku. Wraz z każdym procentem wprowadzanego kamienia wapiennego jego wytrzymałość obniża się o około 0,65 MPa.

Wytrzymałość na ściskanie spoiw serii „S” przedstawia rysunek 4. Interesujący jest wpływ dodatku wapienia w ilość do 5 % masy cementu (S-5). Widoczny jest 20% wzrost wytrzymałości na ściskanie w wieku 7 dni w stosunku do wytrzymałości spoiwa odniesienia (S-0). Dodatek 5% kamienia wapiennego nie wpłynął negatywnie na wytrzymałość zapraw po 28 dniach dojrzewania. Po przekroczeniu zawartości 5% dodatku kamienia wapiennego o powierzchni właściwej  $8500 \text{ cm}^2/\text{g}$  widoczne są znaczne spadki wytrzymałości 28 dniowej. Przy zawartości dodatku w zakresie 5 - 25% masy spoiwa, spadek wytrzymałości, przypadający na 1% wprowadzanego wapienia wynosi około 0,9 MPa.

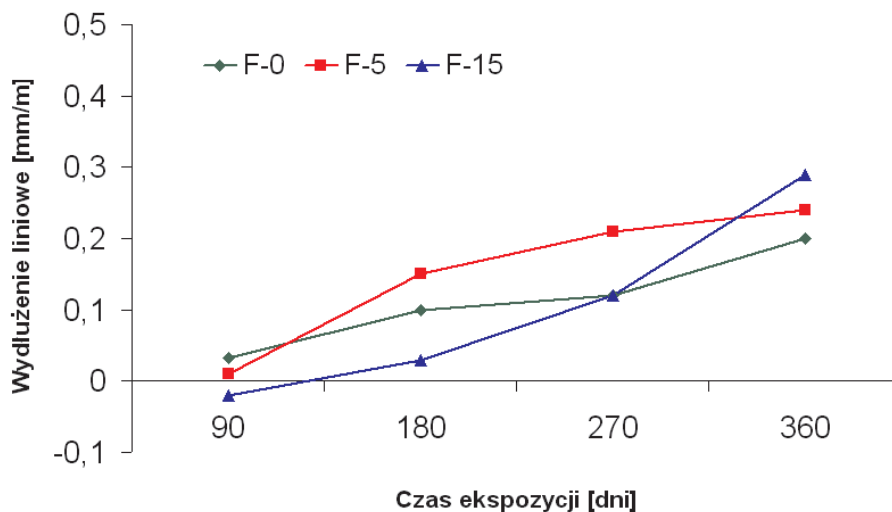
Zilustrowane na rysunkach 4 i 5 wyniki badania wytrzymałości na ściskanie spoiw serii „S” i „T” z 25% i 30% dodatkiem kamienia wapiennego potwierdzają niekorzystny wpływ wapienia na wytrzymałości końcowe zapraw. W tym przypadku rozdrobnienie kamienia wapiennego ma niewielki wpływ na osiągnięte wytrzymałości.

Wyniki badań odporności korozyjnej w środowisku jonów chlorkowych przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zależność współczynnika odporności korozyjnej od czasu ekspozycji  
Fig. 6. Relationship between the corrosion resistance coefficient and time of exposure

Najkorzystniejszym współczynnikiem odporności korozyjnej odznacza się zaprawa na spoiwie F-5 z 5% dodatkiem wapienia. Po 360 dniach jest ponad 20% wyższy niż współczynnik odporności korozyjnej spoiwa odniesienia bez kamienia wapiennego. Nawet trzykrotnie większy dodatek kamienia wapiennego nie powoduje redukcji współczynnika odporności korozyjnej po roku ekspozycji – w tym przypadku współczynnik jest o 10% wyższy niż współczynnik spoiwa odniesienia (rys. 7).

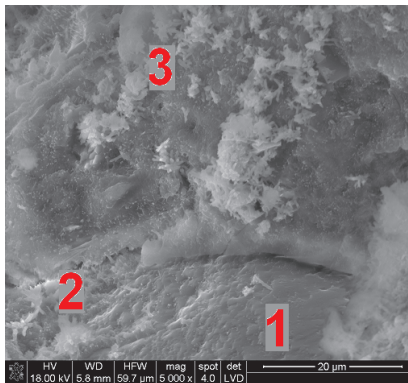


Rys. 7. Zmiany liniowe długości próbek przechowywanych w roztworze korozyjnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 Fig. 7. Length change of specimens stored in corrosive solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

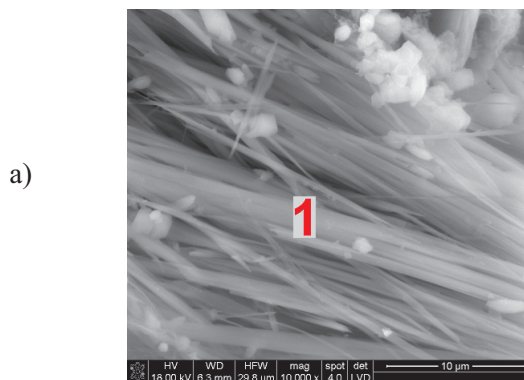
Wydluzenie liniowe próbek spełnia wymagania normowe dla cementów siarczanoodpornych, których graniczna wartość wynosi 0,5 mm/m. Należy zauważyć, że skład spoiwa F-0 był wzorowany na cemente CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA, który jest deklarowany jako siarczanoodporny. Z badań wynika, że dodatek kamienia wapiennego nie powoduje pogorszenia odporności w środowisku jonów siarczanowych po 360 dniach ekspozycji.

Przeprowadzone badania odporności korozyjnej w środowisku jonów chlorkowych i siarczanowych nie określają kinetyki procesów zachodzących w matrycy cementowej. Uzyskane wyniki ukazują jedynie potencjał zastosowań cementów żużlowo-wapiennych w betonach narażonych na czynniki agresji chemicznej. Niezbędne jest poszerzenie zakresu badań o określenie szybkości wnikania mediów korozyjnych w matryce cementowe.

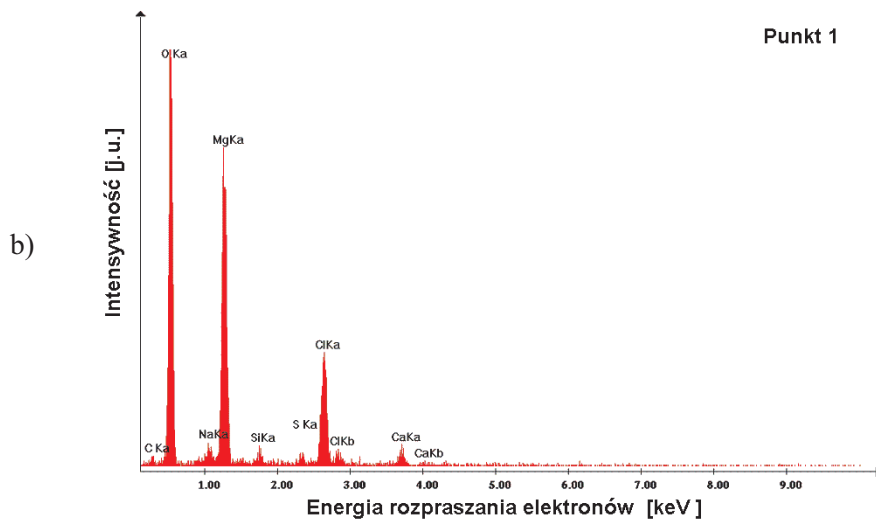
Zaprawy ze spoiw poddanych agresywnemu oddziaływaniu jonów chlorkowych i siarczanowych (spoiwa serii „F”) poddano obserwacji w mikroskopie skaningowym po 120 i 240 dniach ekspozycji. Obrazy mikroskopowe próbek dojrzewających w wodzie (rys. 8) pokazują bardzo zwartą mikrostrukturę stwardniałych zapraw na granicy kruszywo – zaczyn. W próbkach przechowywanych w roztworze korozyjnym widoczny był główny produkt korozyjny w postaci zasadowego chlorku magnezu ( $\text{MgO} \cdot \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (rys. 9), a także duże ilości krystalizującego  $\text{NaCl}$  (rys. 10). Obserwacje zapraw przechowywanych w roztworze siarczanów wykazały, że dominującym produktem korozyjnym były niewielkie kryształy ettryngitu (rys. 11) i ich ilość pozostawała na tym samym poziomie, zarówno po 120 jak i 240 dniach ekspozycji.



Rys. 8. Obraz mikrostruktury zapraw z cementem żużłowo-wapiennym dojrzewającym w wodzie (1 – ziarno piasku, 2 i 3 – faza C-S-H)  
 Fig. 8. Image of the microstructure of mortar with slag-limestone cement matured in water (1 – grain of sand, 2 and 3 – C-S-H)

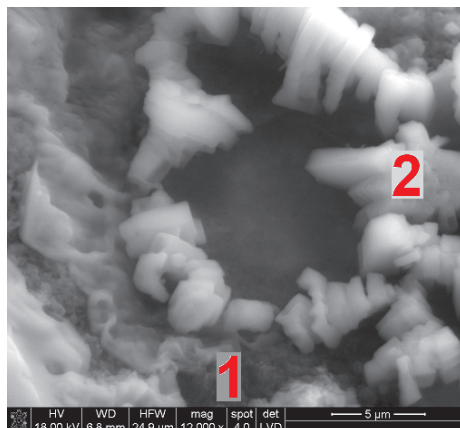


a)



Rys. 9. Obraz mikrostruktury zaprawy ze spoiwa żużłowo-wapiennego (a) po 240 dniach oddziaływania roztworu jonów chlorkowych (1 – zasadowy chlorek magnezu) oraz wynik analizy rentgenowskiej w mikroobszarach (b)  
 Fig. 9. Image of the microstructure of mortar with slag-limestone cement (a) after 240 days of exposure to chloride solution (1 – magnesium chloride) and X-ray analysis (b)





Rys. 10. Obraz mikrostruktury zaprawy ze spoiwa żużlowo-wapiennego po 240 dniach oddziaływania roztworu jonów chlorkowych (1 i 2 – kryształy NaCl)

Fig. 10. Image of the microstructure of mortar with slag-limestone cement after 240 days of exposure to chloride solution (1 and 2 – NaCl crystals)



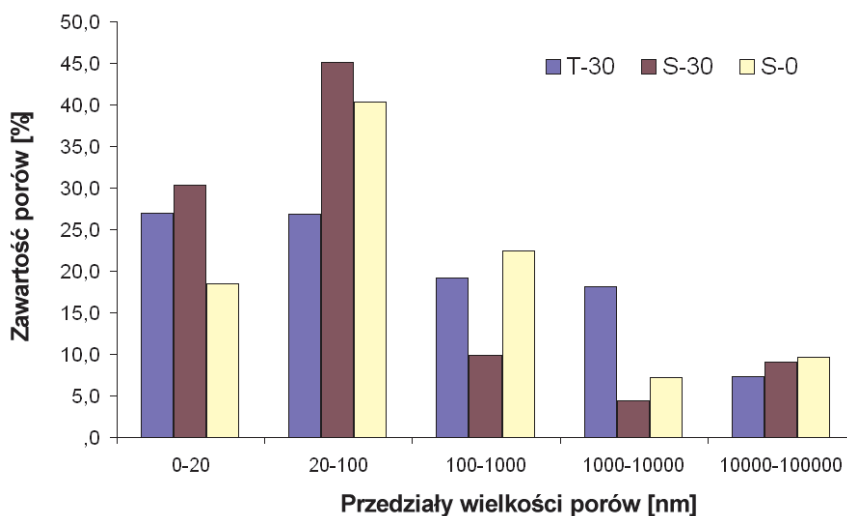
Rys. 11. Obraz mikrostruktury zaprawy z cementem żużlowo-wapiennym po 240 dniach oddziaływania  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1 – drobne igielki etryngitu)

Fig. 11. Image of the microstructure of mortar with slag-limestone cement after 240 days of exposure to  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (1 – tiny needles of ettringite)

Wyniki określenia wpływu dodatku kamienia wapiennego na mikrostrukturę porów połączonych w betonie przedstawiono na rysunku 12. Do badań porozymetrycznych wybrano próbki zapraw o dużej zawartości kamienia wapiennego o różnym stopniu rozdrobnienia (S-0, S-30 i T-30).

Zastosowanie kamienia wapiennego o powierzchni właściwej  $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$  w spoiwie T-30 powoduje wzrost porowatości w zakresie od 1 do  $20 \mu\text{m}$  o około 30% względem zaprawy bez dodatku kamienia wapiennego. Zaprawy wykonane ze spoiwem S-30

(kamień wapienny – 8500 cm<sup>2</sup>/g) mają ponad dwukrotnie mniejszą zawartość porów w zakresie dużych porów kapilarnych (100 - 1000 nm) w porównaniu do zapraw ze spoiwem zawierającym dodatek samego żużla. Udział najliczniejszych porów z zakresu małych porów kapilarnych (10 - 100 nm) sięga prawie 45% całkowitej zawartości porów w przypadku S-30. Niezależnie od rozdrobnienia, dodatek kamienia wapiennego w zaprawie zwiększa zawartość porów w zakresie 0 - 20 nm.



Rys. 12. Rozkład porowatości w poszczególnych grupach porów  
Fig. 12. Pore size distribution

### 3.2. WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK BETONOWYCH I BETONU

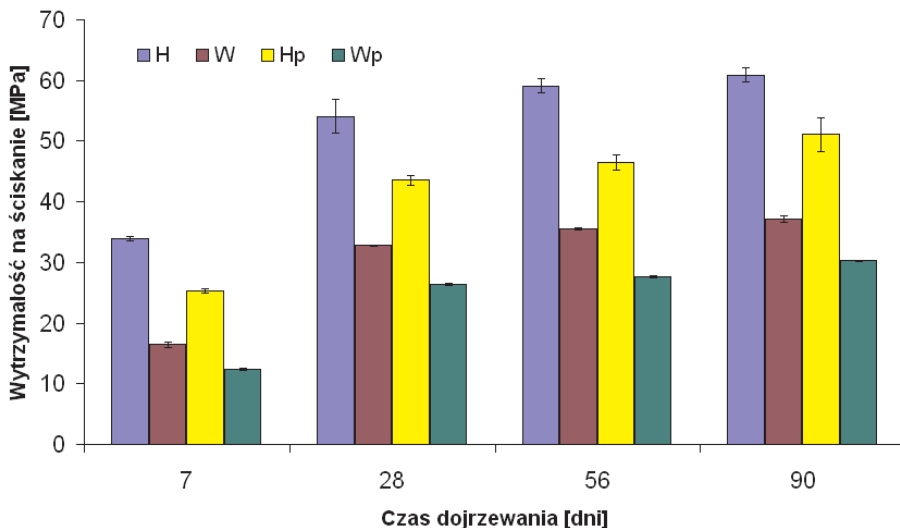
Wyniki badań zawartości powietrza i konsystencji mieszanek betonowych, których skład został podany w tablicy 5, przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7. Właściwości mieszanki betonowej  
Table 7. Properties of concrete mix

Oznaczenie betonu	Opad stożka [cm]			Zawartość powietrza w mieszance betonowej [%]
	0 min	30 min	60 min	0 min
Hp	14	11	8	6,0
Wp	18	14	6	5,0
H	14	12	10	3,2
W	15	12	7	3,4

Jedynie napowietrzona mieszanka betonowa, wykonana ze spoiwa z kamieniem wapiennym (Wp), miała większy opad stożka niż pozostałe mieszanki bezpośrednio po ich wykonaniu. Po 30 minutach od wykonania konsystencja mieszanek była zbliżona i odpowiadała klasie S3. Największy spadek konsystencji w ciągu godziny wykazywał beton Wp (z konsystencji S4 do S2). Należy zauważyć, że jedynie mieszanka betonowa nienapowietrzona z cementu hutniczego (H) utrzymała konsystencję S3 przez godzinę od wykonania mieszanki. W przypadku cementu z kamieniem wapiennym wartości opadu stożka po wykonaniu mieszanki i 60 min po mieszanii betonu wykazują większe różnice niż w przypadku cementu hutniczego.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonu zostały przedstawione na rysunku 13. Zastąpienie klinkieru portlandzkiego kamieniem wapiennym spowodowało ponad 50 % spadek wytrzymałości 7 dniowych. W późniejszych okresach stwierdzono zmniejszenie tej różnicy wytrzymałości na ściskanie do około 40%. Wytrzymałość betonów napowietrzonych i nienapowietrzonych różniła się z powodu zwiększonej porowatości; spadek wytrzymałości wskutek napowietrzenia wynosił około 20% po 28 dniach dojrzewania betonu.



Rys. 13. Wytrzymałość na ściskanie betonu  
Fig. 13. The compressive strength of concrete

Otrzymane wyniki badania nasiąkliwości (tabl. 8) świadczą o zbliżonej szczelności otrzymanych betonów. Zastąpienie klinkieru dodatkiem kamienia wapiennego nie spowodowało istotnych zmian nasiąkliwości w odniesieniu do betonów z cementem hutniczym.

Na podstawie zliczania porów powietrznych w mikroskopie stereoskopowym wyznaczono charakterystykę porów w stwardniałym betonie i wyniki przedstawiono w tabelicy 9.

Tablica 8. Nasiąkliwość betonów  
Table. 8. Water absorption of concrete

	Nasiąkliwość, %
Hp	5,9 ± 0,2
Wp	5,4 ± 0,2
H	5,3 ± 0,1
W	5,2 ± 0,2

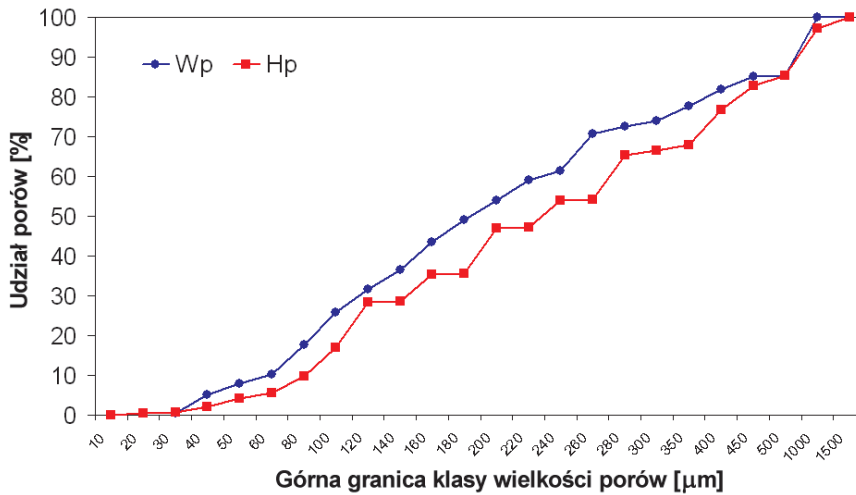
Tablica 9. Charakterystyka porów powietrznych  
Table 9. Air void characteristics

Oznaczenie betonu	Całkowita zawartość powietrza [%]	Powierzchnia właściwa systemu porów powietrznych $\alpha$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	Wskaźnik rozmieszczenia $L$ [mm]	Zawartość mikroporów w betonie $A_{300}$ [%]
Hp	5,27	33,44	0,143	3,49
Wp	3,76	43,24	0,132	2,78

Stwierdzono różnice zawartości powietrza w mieszance betonowej i w stwardniałym betonie. W przypadku betonu wykonanego ze spoiwa z kamieniem wapiennym różnice były dwukrotnie większe. Wskaźnik rozmieszczenia porów w betonie jest wystarczający do uzyskania mrozoodporności betonu:  $\bar{L} < 0,2$  mm. Należy zauważyć, że mimo mniejszej zawartości powietrza w betonie z cementu żużlowo-wapiennego wskaźnik rozmieszczenia porów pozostaje na tym samym poziomie.

Na rysunku 14 przedstawiony jest rozkład zawartości powietrza w zależności od wielkości porów w betonach napowietrzonych. Mimo mniejszej o prawie 30% zawartości powietrza w betonie napowietrzonym z dodatkiem kamienia wapiennego stwierdza się znacznie korzystniejszy rozkład wielkości porów. Zawartość najbardziej pożądanego porów, tj. poniżej 300  $\mu\text{m}$ , stanowi w tym przypadku 74% całkowitej zawartości powietrza, podczas gdy w betonie z cementem hutniczym stanowi to 66% wszystkich porów. Jednakże w związku z mniejszym napowietrzeniem betonu z cementem żużlowo-wapiennym zawartość mikroporów wynosi 2,78% i jest mniejsza o 20% od zawartości mikroporów w betonie z cementem hutniczym.

Wyniki badania mrozoodporności oznaczonej zgodnie z PN-B-06250 po 150 cyklach zamrażania i odmrażania zostały przedstawione w tablicy 10. Dojrzewanie próbek wydłużono z 28 do 40 dni, aby umożliwić większy stopień przereagowania granulowanego żużla wielkopieczowego w matrycy cementowej podczas procesu hydratacji.



Rys. 14. Rozkład wielkości porów powietrznych w betonie  
Fig. 14. Pore size distribution in concrete

Tablica 10. Wyniki oznaczenia mrozodporności zgodnie z PN-B-06250  
Table 10. Frost resistance of concrete according to PN-B-06250

Oznaczenie betonu	Wytrzymałość próbek odniesienia [MPa]	Wytrzymałość badanych próbek [MPa]	Spadek wytrzymałości [%]	Ubytek masy [%]
Wp	29,7 ± 0,8	29,0 ± 1,4	2,4	0,69
Hp	48,9 ± 1,4	45,1 ± 1,1	7,8	0,24
W	36,9 ± 0,6	36,8 ± 0,7	0,3	0,33
H	60,9 ± 1,5	58,8 ± 1,7	3,4	0,35

Wszystkie betony spełniały kryteria wymagania mrozodporności F150. Należy zauważyć, że beton Wp, mimo niższej o prawie 30% wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do betonów napowietrzonych z cementem hutniczym, charakteryzował się podobną odpornością na cykliczne zamrażanie i odmrażanie. Betony nienapowietrzne uzyskały również projektowaną mrozodporność.

## 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Zastąpienie klinkieru portlandzkiego kamieniem wapiennym powoduje istotne zmiany właściwości zapraw i betonów z cementów wieloskładnikowych żużło-wapiennych.

- b) Zwiększenie rozdrobnienia kamienia wapiennego w cemencie żużlowo-wapiennym (zastępującego do 30% masy spoiwa) powodowało zarówno skrócenie początku, jak i końca czasu wiązania.
- c) Wraz ze wzrostem zawartości kamienia wapiennego w cemencie żużlowo-wapiennym następował spadek wytrzymałości na ściskanie. Wyjątek stanowiło spoiwo S-5, które nie wykazało pogorszenia tej wytrzymałości.
- d) Cementy żużlowo-wapienne, zawierające kamień wapienny zastępujący klinkier w ilości nie większej niż 15%, wykazały zbliżoną trwałość w środowisku agresji jonów chlorkowych i siarczanowych, jak cement hutniczy.
- e) Po 28 dniach dojrzewania nasiąkliwość betonu z cementu żużlowo-wapiennego była zbliżona do nasiąkliwości betonu z cementem CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA.
- f) Betony napowietrzane i nienapowietrzane z cementem żużlowo-wapiennym S-30 po 40 dniach dojrzewania spełniały wymagania mrozoodporności klasy F150.

## PODZIĘKOWANIA

Badanie przeprowadzono dzięki wsparciu Górażdże Cement S.A.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] *Garbarcik A., Chądzyński S.*: Prognoza produkcji cementów wieloskładnikowych z dużą ilością dodatków mineralnych. *Budownictwo Technologie Architektura* nr 2/2008, 60 - 63
- [2] *Giergiczny Z., Malolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J.*: Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole 2002
- [3] PN - EN 197 - 1:2002: Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [4] *Malolepszy J.*: Praca doktorska „Technologia i własności spoiwa z granulowanego żużla wielkopiecowego”. Kraków 1979
- [5] *Malolepszy J.*: Hydratacja i właściwości spoiwa żużlowo-alkalicznego. *Ceramika*, 53, Kraków 1989
- [6] *Deja J.*: Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych. *Ceramika*, 83, Kraków 2004
- [7] *Malolepszy J.*: Trwałość betonów z cementów żużlowych. *Konferencja Naukowo-Techniczna, Szczyrk 2002*, 225 - 244
- [8] *Malolepszy J.*: Cement hutniczy CEM III/A 32,5 NA składnikiem betonu hydrotechnicznego i betonu w budowie oczyszczalni ścieków. *Symposium Naukowo-Techniczne, Piła 2001*, 113 - 131

- [9] *Benesch R., Janowski J., Mazurek E.*: Proces wielkopiecowy. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1972
- [10] *Bijen J.*: Blast furnace slag cement. Associations of the Netherland Cement Industry, Hertogenbosch 1996
- [11] *Kudowski W.*: Chemia cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991
- [12] Praca zbiorowa pod kierunkiem *Giergicznego Z.*: Cement, Kruszywa, Beton w ofercie Grupy Górażdże – rodzaje, własności i zastosowanie. Górażdże Cement, Chorula 2007
- [13] *Giergiczny Z., Sokołowski M.*: Cement z dodatkiem kamienia wapiennego CEM II/A,B-LL – właściwości i możliwości stosowania w budownictwie, *Budownictwo Technologie Architektura*, 3, 2008, 54 - 57
- [14] *Vuk T., Tinta V., Gabrovsek R., Kaucic V.*: The effects of limestone addition, clinker type and fineness on portland cement. *Cement and Concrete Research*, 31, 2001, 135 - 139
- [15] *Sokołowski M., Dziuk D., Grabarczyk P., Czołgasz R.*: Cement portlandzki wapienny CEM II/A-LL 42,5R w budownictwie. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2008, 639 - 648
- [16] *Szczerba J., Garbacik A., Mróz H.*: Właściwości betonów z nowych rodzajów cementów portlandzkich z dodatkami PN-B-19701. *Cement Wapno Beton*, 4, 2000, 149 - 153
- [17] *Voglis N., Kakali G., Chaniotakis E., Tsvivilis S.*: Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements. *Cement and Concrete Composites*, 27, 2005, 191 - 196
- [18] *Lee S.T., Hooton R.D., Jung H.S., Park D.H., Choi C.S.*: Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*, 38, 2008, 68 - 76
- [19] *Tsvivilis S., Chaniotakis E., Kakali G., Batis G.*: An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete. *Cements and Concrete Composites*, 24, 2002, 371 -378
- [20] *Giergiczny Z., Sokołowski M.*: Kamień wapienny składnikiem cementu. Sympozjum Naukowo-Techniczne, Gliwice 2008, 45 - 59
- [21] *Menendez G., Bonavetti V., Irassar E.F.*: Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast - furnace slag. *Cements and Concrete Composites*, 25, 2003, 61 - 67
- [22] *Carrasco M.F., Menendez G., Bonavetti V., Irassar E.F.*: Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 33, 2005, 1324 - 1331
- [23] *Grzeszczyk S., Podkowa P., Putra W.*: Wpływ mączki wapiennej i granulowanego żużla wielkopiecowego w cemencie na właściwości betonów samozagęszczalnych. Konferencja Dni Betonu, Wisła 2008, 533 - 542



- [24] *Giergiczny Z., Sokołowski M.*: Limestone and component of composite cements. Non - traditional Cements and Concrete International Symposium, Brno 2008, 263 - 271
- [25] *Tsivilis S., Chaniotakis E., Badogiannis E., Pahoulasa G., Ilias A.*: A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. *Cements and Concrete Composites*, 21, 1999, 107 - 116
- [26] *Chładzyński S.*: Wpływ obniżonej temperatury na odporność cementów z dodatkami mineralnymi na korozję siarczanową. *Cement Wapno Beton*, 4, 2005, 204 - 214
- [27] *Deja J.*: Trwałość korozyjna spoiw o różnej zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego. *Cement Wapno Beton*, 6, 2007, 280 - 283
- [28] *Kudowski W., Małolepszy J.*: Wpływ rodzaju cementu na trwałość betonu. *Cement Wapno Beton*, 5, 1999, 162 - 168
- [29] *Gonzalez M.A., Irassar E.F.*: Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C<sub>3</sub>A Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 28, 1998, 1655 - 1667
- [30] *Torres S.M., Sharp J.H., Swamy R.N., Lynsdale C.J., Huntley S.A.*: Long term durability of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack. *Cements and Concrete Composites*, 25, 2003, 997 -1003
- [31] PN-EN 196-6:2010: Metody badania cementu. Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia
- [32] PN-EN 196-3:2009: Metody badania cementu. Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości
- [33] PN-EN 196-1:2006: Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości
- [34] *Deja J., Małolepszy J.*: Long-term resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution. Third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Nice 1994, 657 - 672
- [35] PN-B-19797:2003: Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności
- [36] PN-EN 12350-7:2009: Badania mieszanki betonowej. Część 7: Badanie zawartości powietrza. Metody ciśnieniowe
- [37] PN-EN 12350-2:2009: Badania mieszanki betonowej. Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka
- [38] PN-EN 12390-3:2009: Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badania
- [39] PN-88-B 06250: Beton zwykły
- [40] PN-EN 480-11:2008: Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Część 11: Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie
- [41] PN-EN 206-1:2003: Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność

## **PROPERTIES OF CONCRETE WITH SLAG-LIMESTONE CEMENT**

### **Abstract**

The paper presents the results of tests of slag-limestone cements prepared by mixing Portland clinker with blast furnace slag and calcareous stone of variable fineness. The compressive strength was tested and pore size distribution was determined using mercury porosimetry. Specimens made of slag-limestone cement were exposed to sulphate and chloride environment for a period of 360 days, after which corrosion products were investigated using a scanning electron microscope. The compressive strength, water absorption and frost resistance of concrete made of slag-limestone cement were also tested. It was found that the replacement of clinker with limestone improved workability of concrete mix. An addition of limestone reduced the compressive strength of mortar and concrete. Durability of concrete was similar to durability of concrete containing cement CEM III/A 32,5N-LH-HSR/NA.