

Influența conținutului și fineții filerului de calcar asupra proprietăților cimentului cu adaos de calcar

Influence of limestone filler content and fineness on the properties of limestone filler cements

Nastasia Saca¹, Maria Georgescu²

¹Universitatea Tehnică de Construcții București

Bdul Lacul Tei nr. 122-124, Sector 2, București, Romania

nastasiasaca@gmail.com

²Universitatea Politehnica București – Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Str. Gh. Polizu nr. 1-7, Sector 1, București, Romania

maricica.georgescu@gmail.com

Rezumat. *Lucrarea aduce informații referitoare la influența conținutului de calcar (10...40%) și fineții acestuia (suprafața specifică Blaine = 4600 cm²/g, 5200 cm²/g și 7000 cm²/g) asupra unor proprietăți ale cimenturilor mixte care-l conțin: timp de priză, rezistențe mecanice și porozitate. Adaosul de filer calcaros accelerează, în general, priza cimentului iar necesarul de apă pentru pasta de consistență standard este redus față de cimentul etalon, consecință a unei distribuții granulometrice mai bună în domeniul granulației fine. Un conținut de 10% filer calcaros nu determină modificări majore ale rezistenței la compresiune. La creșterea conținutului de filer calcaros rezistența la compresiune a scăzut, indiferent de finețea lui și durata de întărire.*

Cuvinte cheie: ciment, filer calcaros, rezistențe mecanice, porozitate

Abstract. *This paper brings some data regarding to the influence of limestone filler content (from 10% to 40%) and its fineness (Blaine specific surface area of 4600 cm²/g, 5200 cm²/g and 7000 cm²/g) on some properties: setting time, mechanical strenghts and porosity. Both initial and final setting times were diminished by the limestone addition. Limestone filler addition diminished the water requirement for standard consistency in comparison with Portland cement, as consequence of improved particle size distribution in the range of the fine granulation. The presence of 10% limestone in cement does not cause significant changes in compressive strength. The increasing of limestone filler added to cement up to 40% determines a decreasing of compressive strength regardless the fineness of limestone and age of mortars.*

Keywords: cement, limestone filler addition, mechanical strength, porosity

1. Introducere

Protejarea mediului înconjurător este o problemă acută a acestor timpuri. Industria obținerii materialelor de construcție, în general, și a cimentului Portland, în particular este mare generatoare de emisii de CO₂. La obținerea unei tone de ciment se emit aproximativ 0.87 tone CO₂ [1, 2]. Pentru reducerea emisiilor de CO₂ se poate acționa prin diferite mijloace, cum ar fi: folosirea unor adaosuri de materiale cu proprietăți cementoide, hidraulic-active sau filere, fără a compromite calitatea cimentului, folosirea de combustibili alternativi la arderea clincherului etc.

Cimenturile cu adaos filer calcaros oferă beneficii atât ecologice, cât și tehnice și economice [3-5]. Adaosul de filer calcaros la ciment influențează proprietățile acestuia prin [6-13]:

- efectul de filer, determinat de particulele fine de calcar ;
- participarea calcarului la reacțiile de hidratare ale componentilor cimentului, cu formare de hidrocarboalumiinați și, eventual, hidrocarbosilicat de calciu.

În prezent, SR EN 197-1 [14] identifică patru tipuri de ciment cu conținut de calcar: II/A-L și II/A-LL - pentru 6-20% adaos și respectiv, tip II/B-L și II/B-LL – pentru 21-35% adaos.

În această lucrare sunt prezentate unele informații proprii, referitoare la influența conținutului de calcar (10%, 20%, 30% și 40%) și fineții acestuia (suprafața specifică Blaine 4600 cm²/g, 5200 cm²/g și 7000 cm²/g) asupra timpului de priză, rezistențelor mecanice și porozității cimenturilor mixte, rezultate.

2. Materiale si metode

Materialele utilizate în cercetări au fost: ciment Portland unitar – CEM I 52.5 (CP) și filer de calcar (L). Acesta din urmă, cu un conținut de aproximativ 75% CaCO₃, a avut fineți de măcinare diferite (exprimate prin suprafața specifică Blaine) - 4600 cm²/g (L1), 5200 cm²/g (L2) și 7000 cm²/g (L3).

Cimenturile compozite au fost obținute prin omogenizarea cimentului Portland cu filerul de calcar într-o moară cu bile. Compozițiile liante sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziții liante studiate				
Cod	PC (% wt.)	L1 (% wt.)	L2 (% wt.)	L3 (% wt.)
C1	100			
C1-L1-10	90	10		
C1-L1-20	80	20		
C1-L1-30	70	30		
C1-L1-40	60	40		
C1-L2-10	90		10	
C1-L2-20	80		20	
C1-L2-30	70		30	
C1-L2-40	60		40	
C1-L3-10	90			10
C1-L3-20	80			20
C1-L3-30	70			30
C1-L3-40	60			40

Utilizând lianții astfel obținuți au fost preparate mortare cu raportul apă/ciment=0.5 și raportul ciment:nisip=1:3. Probe cubice, cu latura de 20 mm preparate din astfel de mortare, au fost păstrate o zi în tipare și apoi, până la termenul de încercare (2...180 zile), în apă, la 20°C.

Rezistența la compresiune a fost determinată cu o presă hidraulică WPN. Fiecare rezultat este calculat ca medie a trei determinări.

Determinările de porozitate au fost făcute pe paste întărite din ciment CEM I 52.5R – fără și cu adaos de filer calcaros (raport apă/liant=0.5), întărite 7 și 28 zile. Pentru determinare a fost folosit un porozimetru cu mercur Pascal 140/240.

3. Rezultate și discuții

3.1 Apa pentru pasta de consistență standard și timpul de priză

Timpul de priză al lianților prezintă o mare importanță practică deoarece determină perioada de timp în care mortarul/betonul poate fi pus în operă. A fost determinat pe paste liante de consistență standard, necesarul de apă pentru prepararea acestor paste fiind determinat, conform prevederilor SR EN 196-3 [15].

Un adaos de 10% filer calcaros nu modifică necesarul de apă pentru pasta de consistență standard (fig.1).

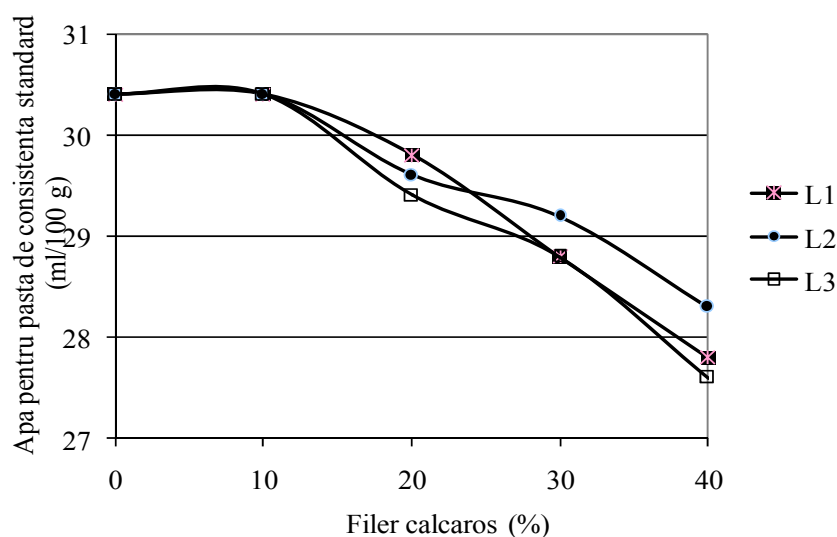


Fig. 1. Apa pentru pasta de consistență standard, pentru cimenturi cu conținut variabil de filer calcaros, cu suprafețe specifice Blaine diferite.

Cimenturile cu adaosuri de 20 - 40% filer calcaros necesită cantități mai mici de apă pentru prepararea pastelor de consistență standard, comparativ cu cimentul Portland unitar, fapt explicabil prin distribuția dimensională mai largă, asigurată de particulele fine de calcar, comparativ cu cimentul Portland. O distribuție

granulometrică îmbunătățită, îndeosebi în domeniul granulației fine, conduce la o “împachetare” mai bună a particulelor, ceea ce determină reținerea unui volum mai mic de apă între acestea. Umplând golurile dintre particulele mai grosiere, granulele fine de calcar asigură o eficiență mai mare a apei de amestecare în obținerea unei anumite fluidități a pastei liante. Reducerile cele mai importate ale cantității de apă necesare pentru prepararea pastei standard au fost obținute pentru calcarul cu finețea cea mai avansată, suprafața specifică Blaine 7000 cm²/g.

Prezența filerului calcaros influențează valorile timpilor inițial și final de priză, în general, în sensul reducerii acestora pe măsura creșterii conținutului procentual de calcar (Tabel 2). Creșterea fineții calcarului, corespunzătoare unei suprafețe specifice Blaine de 7000 cm²/g, determină începerea prizei și sfârșitul acesteia mai devreme decât pentru toate celelalte mase liante, indiferent de proporția de calcar în amestec. Un adaos de 10% calcar având finețe de măcinare nu prea avansată, întârzie ușor priza liantului, fapt care se regăsește și în unele date din literatura de specialitate [16].

Tabelul 2

Timpul de priză al lianților cu adaos de calcar

Cod	Inceput de priză (min.)	Sfârșit de priză (min.)
C1	130	240
C1-L1-10	140	265
C1-L1-20	125	200
C1-L1-30	115	165
C1-L1-40	100	155
C1-L2-10	135	225
C1-L2-20	120	195
C1-L2-30	130	180
C1-L2-40	90	170
C1-L3-10	125	195
C1-L3-20	110	170
C1-L3-30	90	165
C1-L3-40	80	140

3.2 Rezistențe mecanice

Evoluția în timp a rezistențelor la compresiune ale lianților pe bază de ciment Portland cu adaosuri variabile de filer calcaros (10-40%) este redată în figurile 2-5. Un conținut de 10% filer calcaros nu determină modificări importante ale rezistențelor mecanice în raport cu cimentul Portland unitar.

Pentru masele liante cu 10% calcar având fineți diferite, se observă o comportare foarte asemănătoare, apropiată de a compozițiilor cu filer calcaros până la 14 zile, rezistențele mecanice având valori apropiate (fig. 2-5). La 28 zile, mortarul cu ciment cu filer calcaros cu suprafața specifică Blaine 7000 cm²/g dezvoltă rezistența la compresiune cea mai mare, valoare care continuă să crească ușor în timp (45,5 MPa față de 42,9 MPa pentru mortarul cu ciment Portland unitar, 42,8 MPa pentru mortarul

cu liant cu 10% calcar L1 respectiv, 38,7 MPa pentru mortarul cu liant cu 10% calcar L2).

După 180 zile de întărire, rezistența la compresiune a probei C1-L3-10 este apropiată de valoarea corespunzătoare cimentului Portland unitar și mortarelor cu lianți cu calcar cu suprafața specifică Blaine 4600 cm²/g (C1-L1-10) și respectiv, 5200 cm²/g (C1-L2-10) (fig. 2-5). Rezistențele la compresiune dezvoltate de cele 4 compoziții au valori situate în intervalul 48-49 MPa.

Creșterea conținutului de filer duce la scăderea rezistențelor la compresiune dezvoltate de cimenturi, ca urmare a efectului de diluție a cimentului de către calcar. Pentru compozițiile cu calcar L2, creșterea conținutului de filer calcaros de la 10% la 40% implică o diminuare a rezistenței la compresiune de 13 MPa pentru 28 zile și 20 MPa pentru 180 zile. Creșterea dozajului de filer de calcar L1 și L3, de la 10% la 40%, atrage, de asemenea, micșorarea rezistenței la compresiune; diferența de rezistență este situată în intervalul 20 MPa...22 MPa pentru 28 și 180 zile.

Creșterea fineții de măcinare a calcarului, în limitele unor suprafețe specifice de 4600 – 7000 cm²/g nu determină modificări importante ale rezistențelor mecanice.

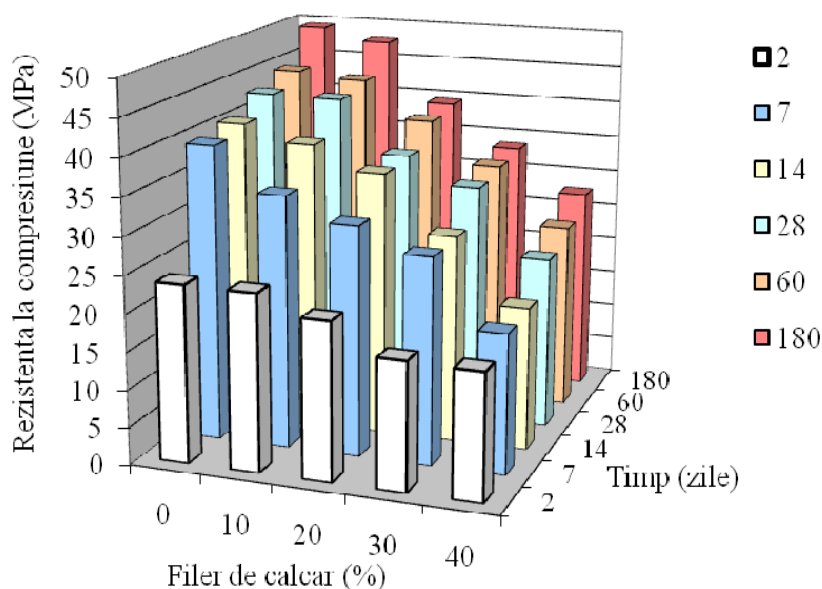


Fig. 2. Influența conținutului de filer calcaros (4600 cm²/g) asupra rezistenței la compresiune a mortarelor.

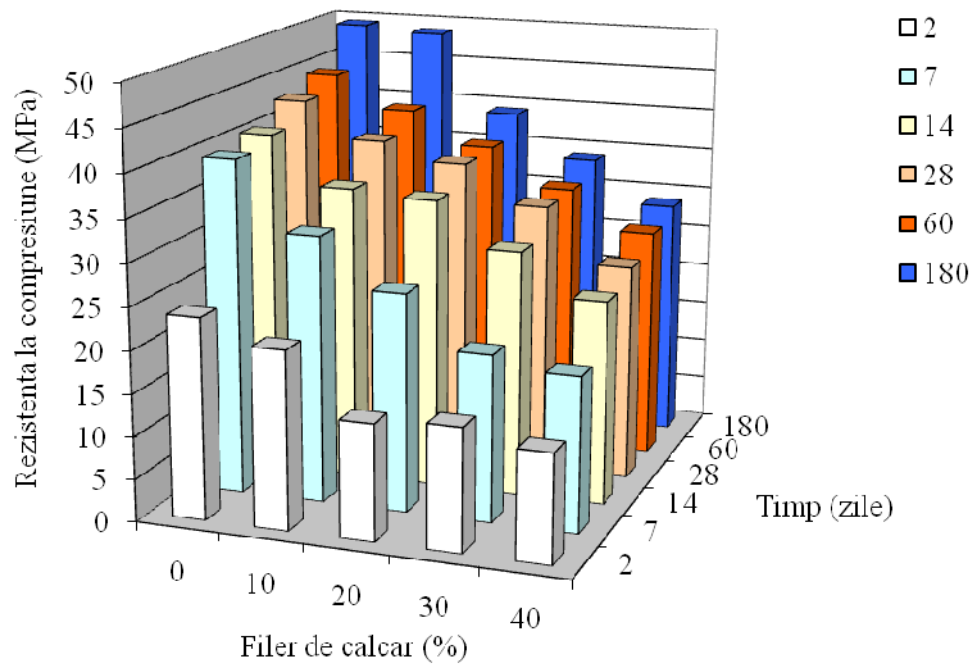


Fig. 3. Influența conținutului de filer calcaros cu $S_{sp.}=5200 \text{ cm}^2/\text{g}$ asupra dezvoltării rezistențelor mecanice.

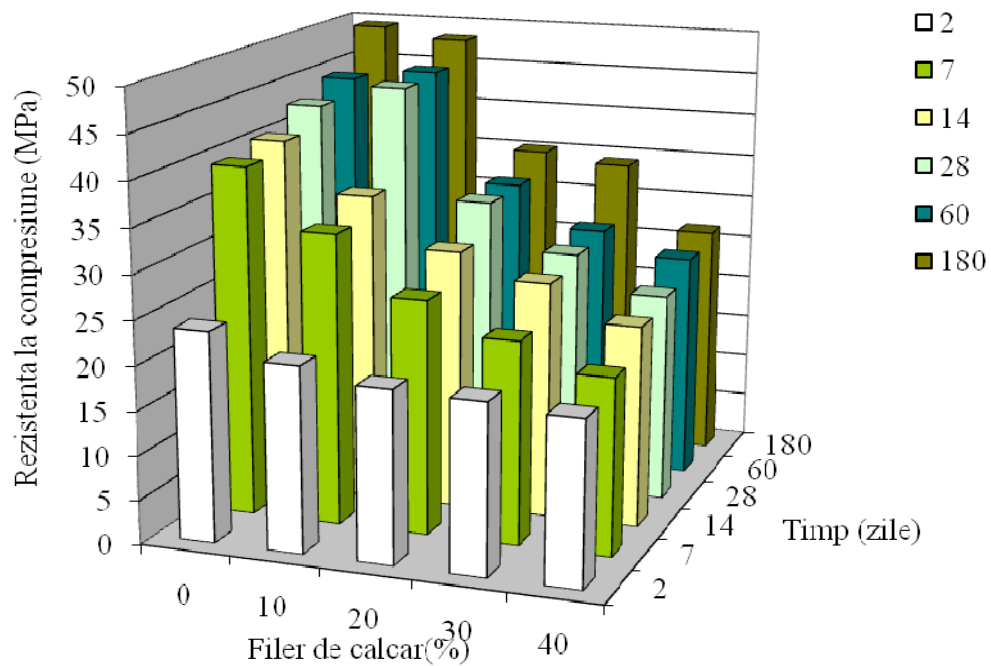


Fig. 4. Influența conținutului de filer calcaros cu $S_{sp.}=7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ asupra dezvoltării rezistențelor mecanice.

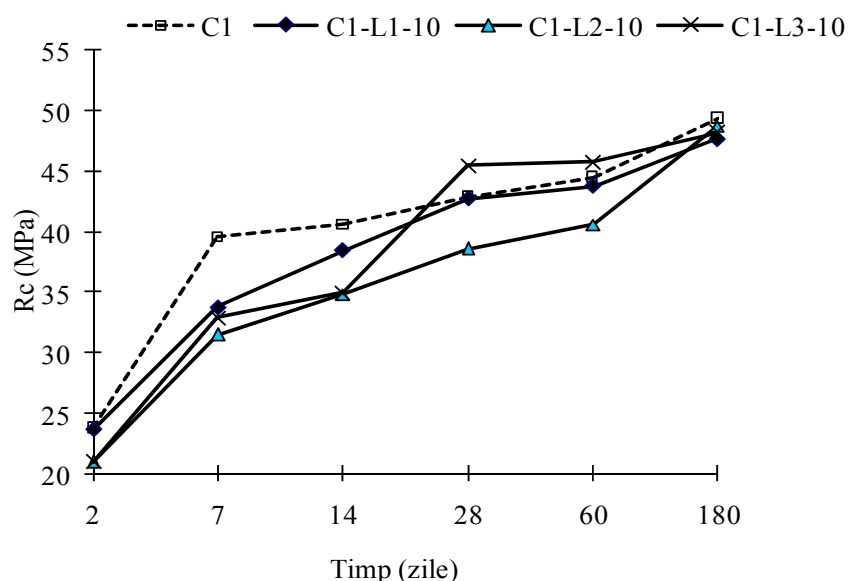


Fig. 5. Evoluția în timp a rezistenței la compresie a mortarelor cu liant cu 10% calcar cu fineți diferite.

Considerând informațiile furnizate de Tsivilis și colab. [3], se poate presupune că cimentul Portland utilizat în lianții cercetați nu a avut o compoziție minerală care să asigure valorificarea potențiale influențe favorabile a calcarului, prin participarea la procese chimice cu fazele aluminatice/feritaluminatice și apa. Este de presupus o acțiune preponderent fizică a acestuia, ca filer, deci de “umplere”, de mai buna “împachetare”.

Pentru a evidenția mai clar contribuția filerului calcaros la proprietățile mecanice ale lianților micști care îl conțin, Tsivilis și colab. [3] au propus calcularea factorului de interacție cu relația următoare:

$$F.I. = \frac{S_1 \times 100}{S_0 \times Cl} \quad (1)$$

în care: S_1 – rezistența la compresie, la 28 zile, a cimentului cu filer calcaros (MPa);

S_0 - rezistența la compresie, la 28 zile, a cimentului unitar (MPa);

Cl – conținutul de clincher (%).

Pentru valori $F. I. > 1$, calcarul are efect benefic asupra rezistențelor mecanice.

Prin aplicarea acestei relații pentru lianții cercetați, s-au obținut valorile $F. I.$ prezentate în figurile 6-8.

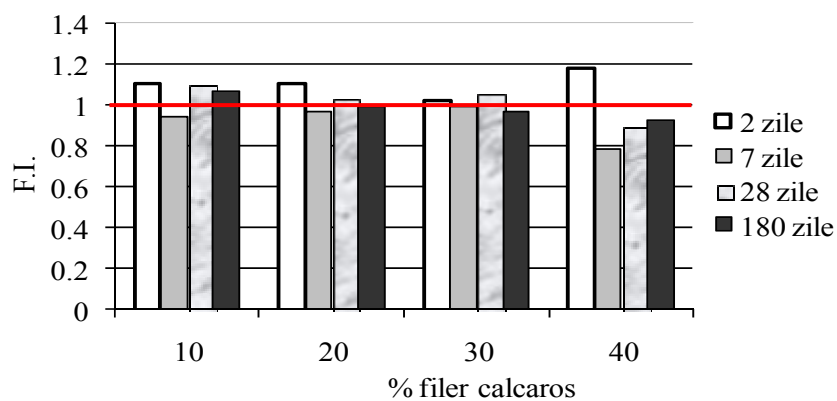


Fig. 6. Valori ale factorului de interacție F.I. pentru compoziții cu 10-40% filer calcaros cu suprafață specifică Blaine 4600 cm²/g.

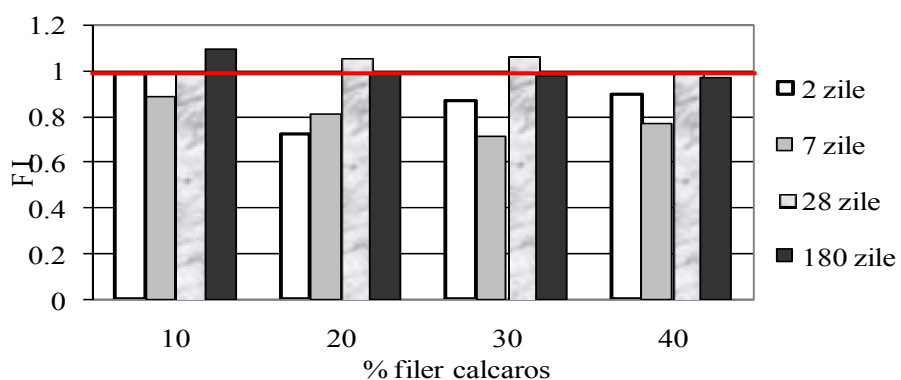


Fig. 7. Valori ale factorului de interacție F.I. pentru compoziții cu 10-40% filer calcaros cu suprafață specifică Blaine 5200 cm²/g.

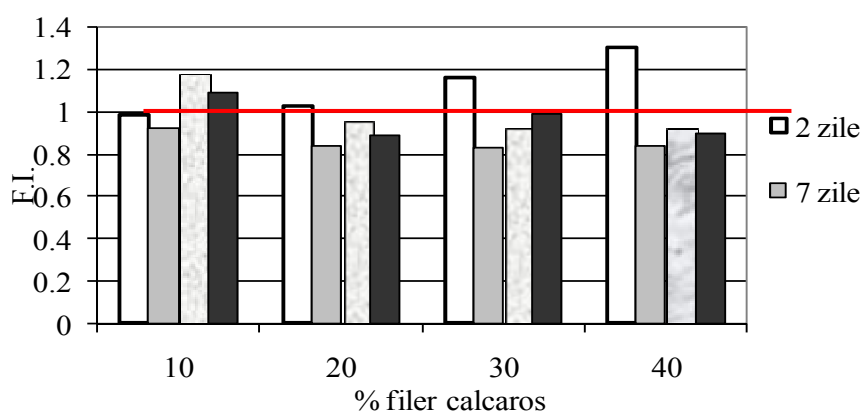


Fig. 8. Valori ale factorului de interacție F.I. pentru compoziții cu 10-40% filer calcaros cu suprafață specifică Blaine 7000 cm²/g.

Analizând figurile 6-8 se poate constata că, în general, majoritatea valorilor F.I. pentru 2 zile sunt mai mari decât 1 deci, prezența calcarului în ciment are efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice inițiale. Un adaos de 10% filer calcaros în ciment este benefic pentru dezvoltarea rezistențelor mecanice chiar și la perioade mari de întărire. În general, creșterea proporției de filer calcaros conduce la scăderea factorului de interacție.

3.3 Porozitatea

Porozitatea unor paste/mortare/betoane prezintă o mare importanță în controlul calității și în realizarea unor materiale cu proprietăți performante. În acest context au fost realizate și unele investigații privind porozitatea pastelor întărite din ciment CEM I 52.5R și un liant cu 10% filer calcaros L2.

Rezultatele privind porozitatea totală, diametrul mediu al porilor și distribuția dimensională a acestora sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3

Valori ale porozității totale și ale diametrului mediu al porilor existenți în paste de ciment fără/cu filer calcaros, întărite 7 și 28 zile

Indicativ liant	Perioada de întărire	Porozitatea totală (%)	Diametrul mediu al porilor (μm)
Ciment Portland unitar	7 zile	26.65	0.04999
	28 zile	21.06	0.03544
Ciment+10% filer calcaros	7 zile	16.69	0.03932
	28 zile	23.35	0.03637

Tabelul 4

Volumul specific al porilor existenți existenți în paste de ciment fără/cu filer calcaros, întărite 7 și 28 zile

Diametru pori (μm)	Volum specific (mm ³ /g) pentru paste realizate din:			
	ciment Portland unitar		ciment+10% filer calcaros	
	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile
60-50	0.210	0.000	0.000	0.130
50-40	0.280	0.000	0.000	0.570
40-30	0.280	0.000	0.000	0.950
30-20	0.560	0.000	0.000	1.760
20-10	0.910	0.130	0.590	2.710
10-9	0.980	0.130	0.590	2.840
9-8	1.050	0.130	0.590	3.030
8-7	1.120	0.130	0.590	3.340
7-6	1.260	0.130	0.590	3.530
6-5	1.060	0.130	0.590	3.660
5-4	1.130	0.130	0.590	3.910
4-3	1.330	0.000	0.590	4.100
3-2	1.890	0.000	1.900	4.160
2-1	10.270	0.250	5.840	4.480

Prezența a 10% filer calcaros în masa liantă determină reducerea, atât a porozității totale, cât și a diametrului mediu al porilor, pentru 7 zile de întărire, comparativ cu cimentul portland unitar (tabel 3). La 28 zile de întărire, pasta de ciment cu 10% filer calcaros are o porozitate totală mai mare decât etalonul, în timp ce diametrul mediu al porilor are valori apropiate de cele corespunzătoare pastei de ciment Portland unitar.

La porozitatea totală mai mare a probei de ciment cu 10% filer calcaros întărită 28 zile, comparativ cu etalonul, contribuie îndeosebi porii de dimensiuni mici ($<20\ \mu\text{m}$) (Tabel 4). Dacă se are în vedere scăderea importantă a porozității totale a probei etalon, la 28 zile, când volumul de hidrocompuși a crescut față de proba întărită 7 zile, volumul mai mic al acestora în proba de ciment cu calcar poate fi corelat cu porozitatea mai mare a acesteia.

În general, se observă tendința de reducere a diametrului mediu al porilor precum și preponderența porilor cu diametrul mediu de $1\text{-}2\ \mu\text{m}$.

4. Concluzii

- Cimenturile cu adaos de filer calcaros necesită cantități diminuate de apă pentru obținerea unor paste de consistență standard, comparativ cu cimentul Portland unitar, în special pentru filerul calcaros cu suprafața specifică Blaine= $7000\ \text{cm}^2/\text{g}$. Acest efect este consecință a unei distribuții dimensionale a granulelor îmbunătățită.
- Timpul de priză s-a redus, în general, pe măsura creșterii conținutului procentual de calcar de la 10% la 40%, în corelare cu necesarul mai mare de apă pentru pasta de consistență standard.
- Un conținut de 10% filer calcaros are efect benefic pentru dezvoltarea rezistențelor mecanice chiar și la perioade mari de întărire.
- La mărirea conținutului de filer calcaros în cimentul mixt, rezistențele la compresiune au diminuat indiferent de durata de întărire și finețea calcarului.
- Porozitatea masei liante cu 10% filer calcaros precum și diametrului mediu al porilor, pentru 7 zile de întărire au valori mai mici comparativ cu pasta de ciment etalon, situație care se inversează pentru vârsta de 28 zile. Astfel de date pot fi explicate considerând rolul pe care îl au în porozitatea pietrei de ciment, pe de o parte, particulele fine de calcar și, pe de altă parte, volumul de hidrocompuși, important îndeosebi după 28 zile de întărire, când acesta este mai mare în cimentul Portland unitar.
- Considerând valorile factorului de interacție F.I., precum și rezultatele proprii, publicate în lucrări anterioare [17-20], se poate aprecia că adaosul de calcar fin în cimenturile cercetate, a avut cu precădere, un efect fizic, de “umplere”.

Referințe

- [1] J.S.Damtoft, J.Lukasik, D.Herfort, D.Sorrentino, E.M.Gartner, “Sustainable development and climate change initiatives”, Cement and Concrete Research, vol. 38, no. 2, 2008, pp. 115–127
- [2] N.Saca, M.Georgescu, “Behaviour of ternary blended cements containing limestone filler and fly ash in magnesium sulfate solution at low temperature”, Construction and Building Materials, vol. 71, 2014, pp. 246-253

- [3] S.Tsivilis, E.Chaniotakis, E.Badogiannis, G.Pahoulas, A.Ilias, "A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements", Cement and Concrete Composites, vol. 21, no. 2, 1999, pp. 107-116
- [4] T.Vuk, V.Tinta, R.Gobrosek, V.Kancie, "The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement", Cement and Concrete Research, vol. 31, no. 1, 2001, pp. 135-139
- [5] V.S.Ramachandran, "Cement with calcium carbonate additions", 8th International Congress on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro 1986, v. III, pp. 109
- [6] C.Vernet, S.Noworyta, "Mechanism of limestone fillers reactions in the System $C_3A-C\bar{S}H_2-CH-C\bar{C}-H$: competition between calcium monocarbo- and monosulfo-aluminate hydrates formation", 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi 1992, v. IV, pp. 430
- [7] J.Pera, S.Husson, B.Guilhot, "Influence of finely ground limestone on cement hydration", Cement and Concrete Composites, vol. 21, no. 2, 1999, pp. 99-105
- [8] G.Kakali, S.Tsivilis, E.Aggeti, M.Bati, "Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$ ", Cement and Concrete Research, vol. 30, no. 7, 2000, pp. 1073-1077
- [9] V.L.Bonavetti, V.F.Rahhal, E.F.Irassar, "Studies on the carboaluminate formation in limestone filler blended cements", Cement and Concrete Research, vol. 31, no. 6, 2001, pp.853-859
- [10] M.Georgescu, N.Panait, "The influence of $CaCO_3$ on hydration and hardening processes in C_3S-H_2O system", Romanian Journal of Materials, vol. 34, no. 1, 2004, 34(1), 27-35
- [11] M.Collepari, "Thaumasite formation and deterioration in historic buildings", Cement and Concrete Composites, vol. 21, no. 2, 1999, 147.
- [12] O.Baghabra Al-Amoudi, "Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments", Cement and Concrete Composites, vol. 24, no. 3-4, 2002, 305-316
- [13] E.F.Irassar, D.Violini, V.F.Rahhal, C.Milanesi, M.A.Trezza, "Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding", Cement and Concrete Composites, vol. 33, no. 2, 2011, 33(2), 192-200
- [14] SR EN 197-1 - Ciment Partea 1: Compoziție, specificații și criterii de conformitate ale cimenturilor uzuale
- [15] SR EN 196-3 - Metode de încercări ale cimenturilor. Partea 3: Determinarea timpului de priză și a stabilității
- [16] G.Kakali, S.Tsivilis, E.Aggeli E., M.Bati, "Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of $CaCO_3$ ", Cement and Concrete Research, vol. 30, no. 7, 2000, pp. 1073-1077
- [17] M.Georgescu, N.Panait, Influența adaosurilor de $CaCO_3$ asupra proceselor de hidratare și întărire în sistemul C_3S-H_2O , Revista Română de Materiale, vol. 34, no. 1, 2004, pp. 27-35
- [18] M.Georgescu, N.Panait, Influența unor adaosuri de $CaCO_3$ asupra proceselor de hidratare și întărire în sistemul liant $C_3A-(C\bar{S}H_2)-H$, Revista Română de Chimie, vol. 55, no. 12, 2004, pp. 971
- [19] M.Georgescu, N.Saca(Panait), G.Mincu, Cimenturi complexe, cu conținut de calcar și zgură, Revista Română de Chimie, vol. 59, no. 8, 2008, pp. 842-849
- [20] M.Georgescu, N.Saca, Procese de hidratare-hidroliză în cimenturi complexe, cu conținut de calcar și cenușă, Revista Română de Materiale, vol. 38, no. 4, pp. 260-270