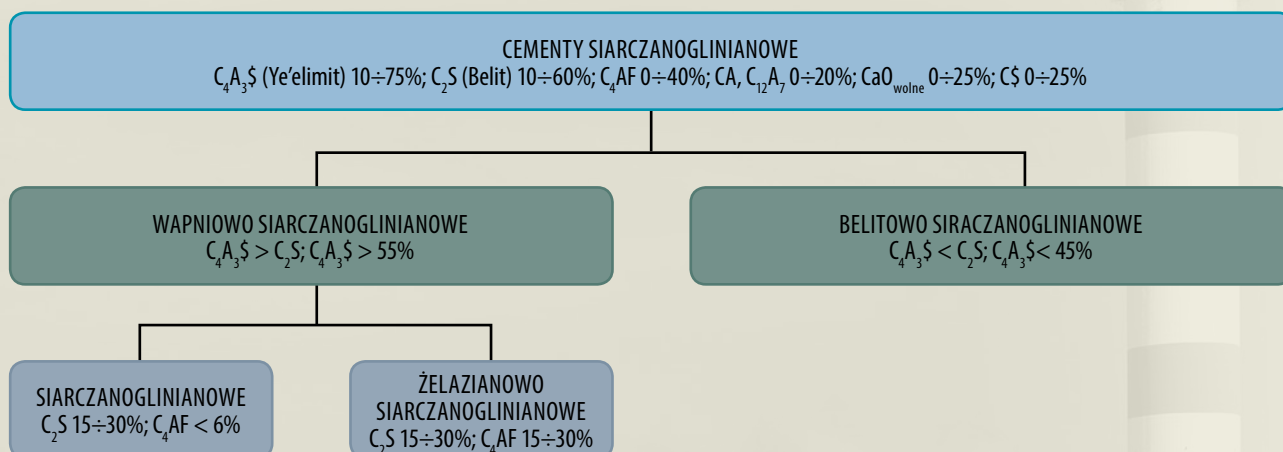
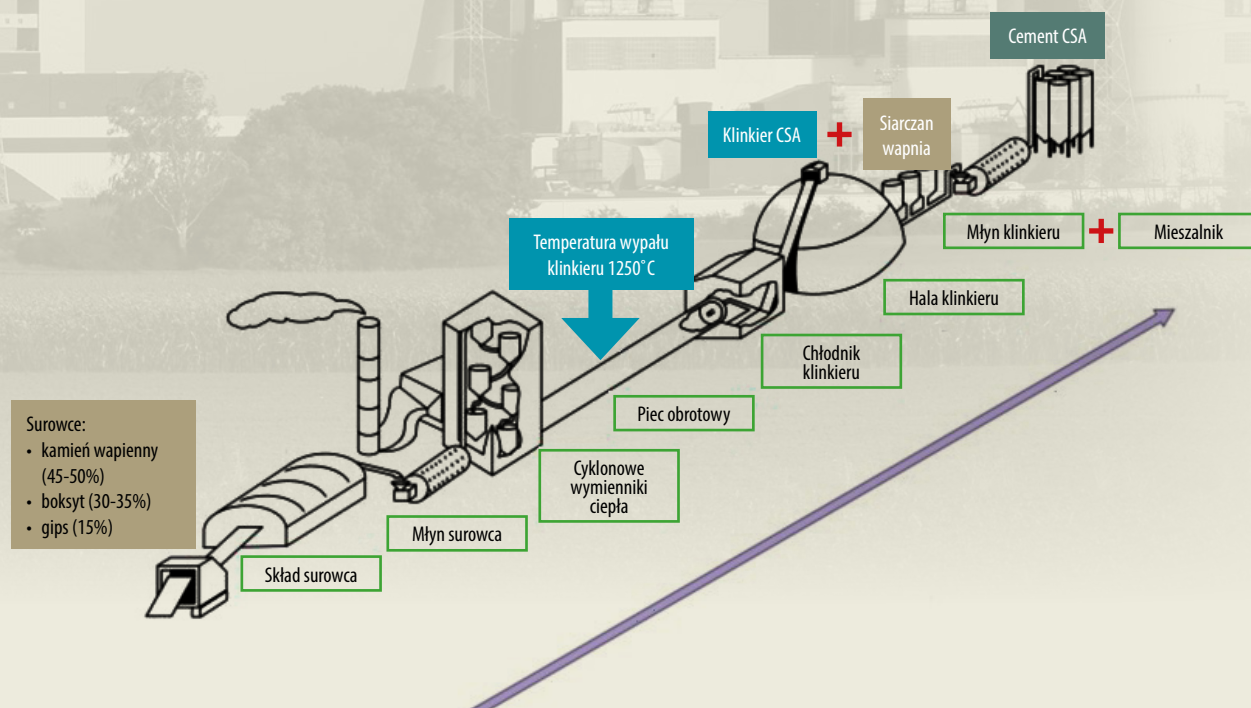


Cement wapniowo siarczanoglinianowy (CSA) jest to mineralne spoiwo hydrauliczne wytwarzane w wyniku przemiału klinkieru wapniowo siarczanoglinianowego oraz siarczanu wapnia. Głównym składnikiem mineralnym klinkieru CSA jest ye'elimit ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4 / \text{C}_4\text{A}_3\text{S}$). Prace badawcze nad właściwościami i wykorzystaniem ye'elimitu były prowadzone od lat 50- i 60-tych XX w. Siarczanoglinian wapnia $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ jest znany jako kompleks Kleina, od nazwiska amerykańskiego badacza, który w latach 60-tych XX w. opisał ten związek jako źródło jonów glinianowych dla przebiegu reakcji powstawania ettryngitu w technologii cementów ekspansywnych. Znaczenie praktyczne cementy wapniowo siarczanoglinianowe (CSA) zyskały w Chinach, gdzie są produktami znormalizowanymi już od ponad 30 lat. Obecnie są tam produkowane w ilości około 2 mln ton rocznie. Grupa cementów siarczanoglinianowych (CSA) obejmuje szereg spoiw różniących się składem fazowym klinkieru (rys. 1), a przez to właściwościami.

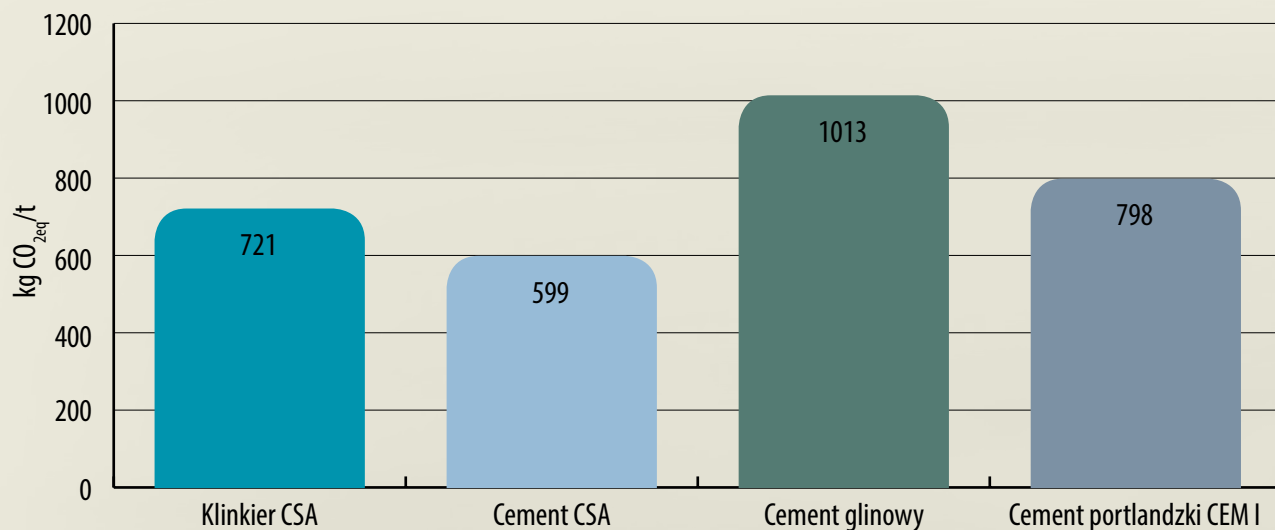


Rys. 1. Podział cementów siarczanoglinianowych ze względu na skład mineralny

Produkcja klinkieru CSA odbywa się w instalacji piecowej takiego samego rodzaju, jak produkcja klinkieru portlandzkiego (rys. 2). Surowcami do produkcji klinkieru siarczanoglinianowego są kamień wapienny, boksyt lub inne surowce glinonośne oraz gips. Temperatura syntezy klinkieru wynosi około 1250°C i jest niższa ok. 200°C od temperatury syntezy klinkieru portlandzkiego (1450°C). Niższa temperatura procesu wypału, a przez to mniejsza twardość klinkieru CSA, skutkuje niższą emisyjnością i energochłonnością procesu produkcji cementu CSA (rys. 3) w porównaniu do procesu produkcji klasycznego cementu portlandzkiego. W produkcji klinkieru i cementu CSA stosuje się także surowce z recyklingu, które mogą zamienić do 50% nieodnawialnych surowców naturalnych.



Rys. 2. Schemat produkcji klinkieru i cementu CSA



Rys. 3. Emisja dwutlenku węgla CO₂ z produkcji różnych rodzajów cementów

Klinkier wapniowo siarczanoglinianowy (CSA) charakteryzuje się odmiennym składem chemicznym i mineralogicznym niż klinkier portlandzki (tabela 1 i 2). W konsekwencji inny jest przebieg hydratacji spoiw z jego udziałem, co w głównej mierze decyduje o właściwościach cementu wapniowo siarczanoglinianowego i kompozytów z jego udziałem.

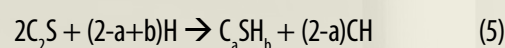
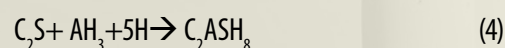
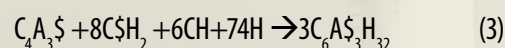
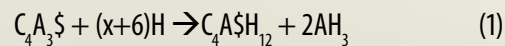
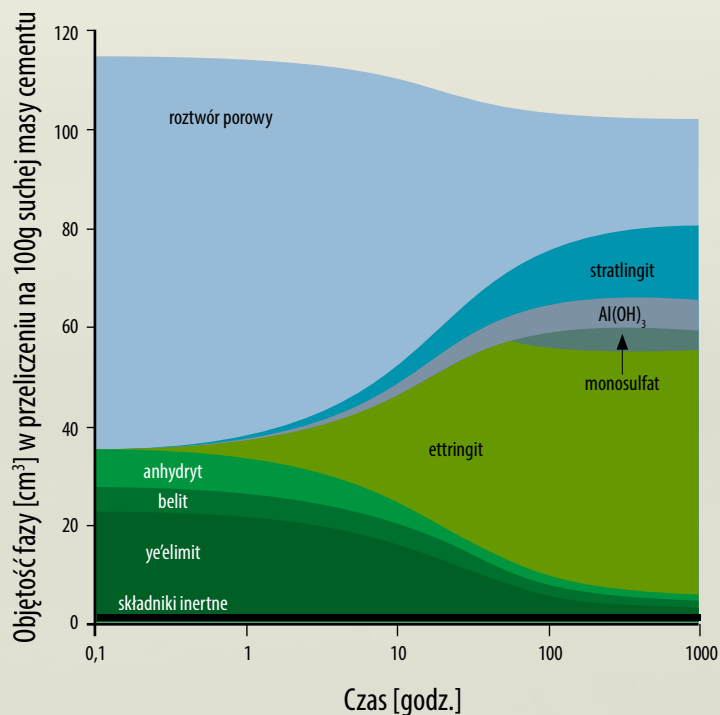
Tabela 1. Skład fazowy klinkieru siarczanoglinianowego w porównaniu do klinkieru portlandzkiego

Rodzaj klinkieru	Składnik [%]								
	C ₄ A ₃ S ₃ (Ye'elimit)	C ₃ S (Alit)	C ₂ S (Belit)	C \bar S (Anhydryt)	3C ₂ S 3C \bar S CaF ₂	C ₃ A	C ₄ AF	MgO (Peryklaz)	C ₃ MS ₂ (Merwinitt)
CSA	64,9	-	10,4	2,6	9,4	-	1,2	4,9	0,8
Portlandzki	-	69,0	9,6	-	-	9,4	9,0	-	-

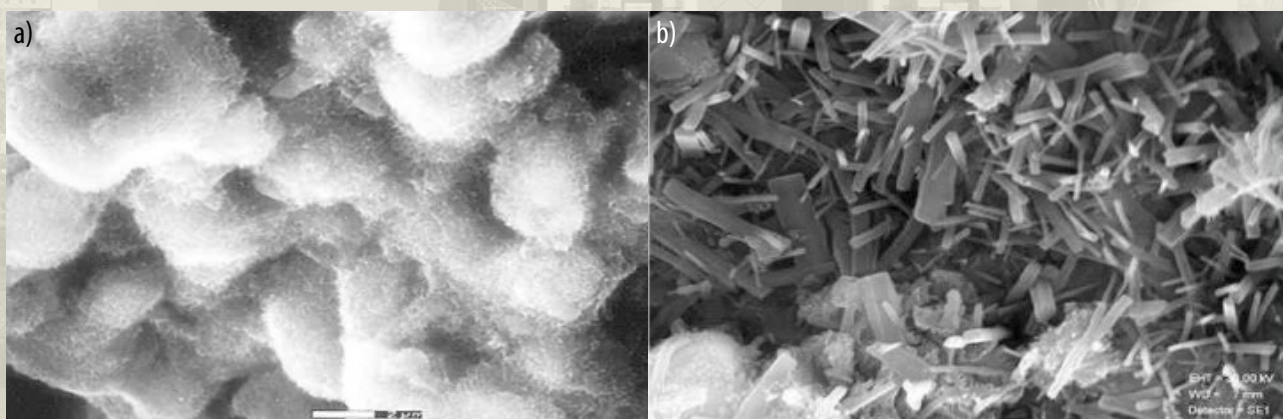
Tabela 2. Skład chemiczny klinkieru wapniowo siarczanoglinianowego CSA i klinkieru portlandzkiego

Rodzaj klinkieru	Składnik [%]								
	Strata prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
CSA	0,46	9,2	28,1	1,52	39,20	3,50	11,4	0,08	0,35
Portlandzki	1,01	21,24	5,51	3,01	66,85	1,51	0,50	0,15	0,64

Przebieg reakcji hydratacji cementu siarczanoglinianowego CSA przedstawiono na rys. 4. Ye'elimit w reakcji z wodą tworzy uwodniony monosiarczanoglinian wapnia C₄A₃H₁₂ i wodorotlenek glinu AH₃ (1), a w obecności siarczanu wapnia powstaje ettringit C₆A₃S₃H₃₂ i wodorotlenek glinu AH₃ (2). W obecności większej ilości wodorotlenku wapnia tworzy się tylko ettringit, wg reakcji (3). Powstawanie ettringitu odpowiada za szybki przyrost wytrzymałości wczesnej oraz ograniczenie skurczu, a przy stosunkowo wysokim dodatku gipsu, również za ekspansję. Z powstawaniem dużych ilości ettringitu związane jest zjawisko „samoosuszania”, gdyż do wytworzenia ettringitu potrzebne są 32 cząsteczki wody. Klinkier siarczanoglinianowy, jako drugi pod względem ilościowym składnik fazowy, zawiera belit C₂S. W wyniku hydratacji belitu, w obecności AH₃, powstaje głównie stratlingit C₂ASH₈ (4), może również powstawać faza C-S-H oraz wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂ (5). Wytwarzany w procesie hydratacji belitu wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂ (5) przyspiesza proces reakcji ye'elimitu (C₄A₃S₃) z wodą. W związku z wolniejszym przebiegiem reakcji hydratacji belitu, wpływa on na rozwój wytrzymałości w późniejszych okresach twardnienia.



Rys. 4. Przebieg reakcji hydratacji i zmian w mikrostrukturze twardniejącego cementu siarczanoglinianowego CSA



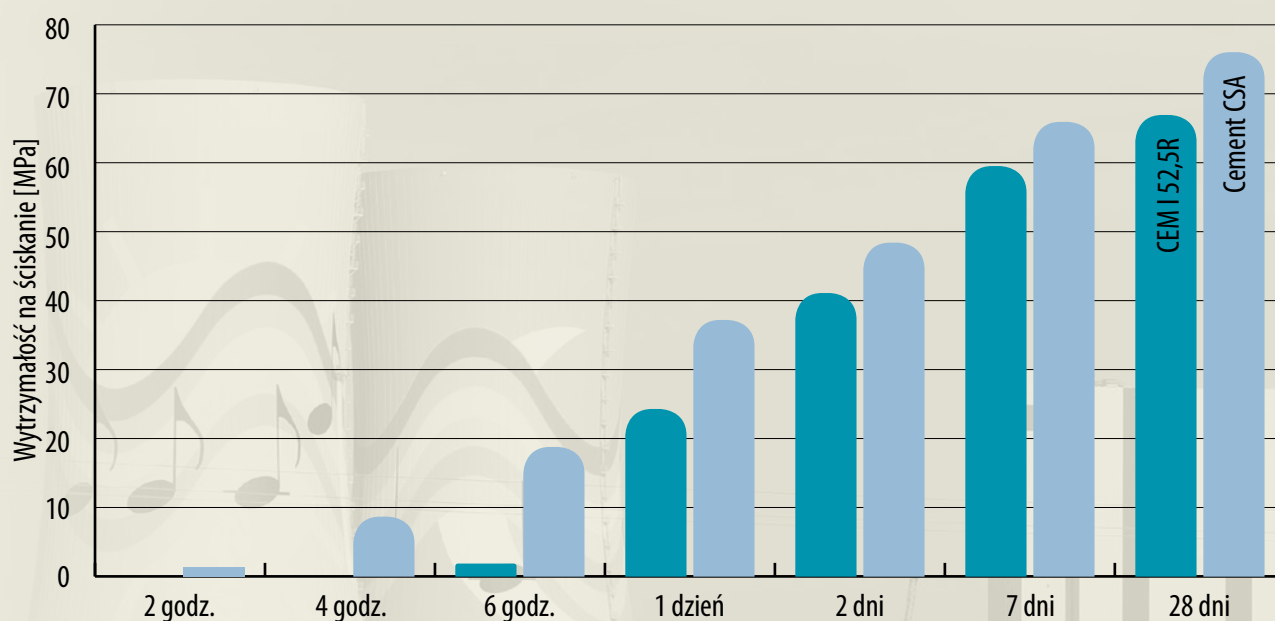
Rys. 5. Główne produkty hydratacji: a) cementu portlandzkiego - faza C-S-H, b) cementu CSA - ettringit

Właściwości cementu CSA, w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 52,5R, przedstawiono w tabeli 3. Cement wapniowo siarczanoglinianowy charakteryzuje się zarówno wysoką wytrzymałością wczesną (po 2 dniach), jak i w okresie normowym¹ (po 28 dniach) oraz bardzo krótkim czasem początku (<15 min) i końca wiązania (< 30 min). Cechą wyróżniającą cement na bazie klinkieru CSA jest wysoka dynamika narastania bardzo wczesnych (kilkugodzinnych) wytrzymałości (rys. 6). Wytrzymałości wczesne w obniżonych temperaturach cementu CSA są także relatywnie wysokie (rys. 7). Właściwości te predestynują tego rodzaju cement do produkcji spoiw lub zapraw naprawczych szybkowiązących i szybkotwardniejących oraz betonów natryskowych.

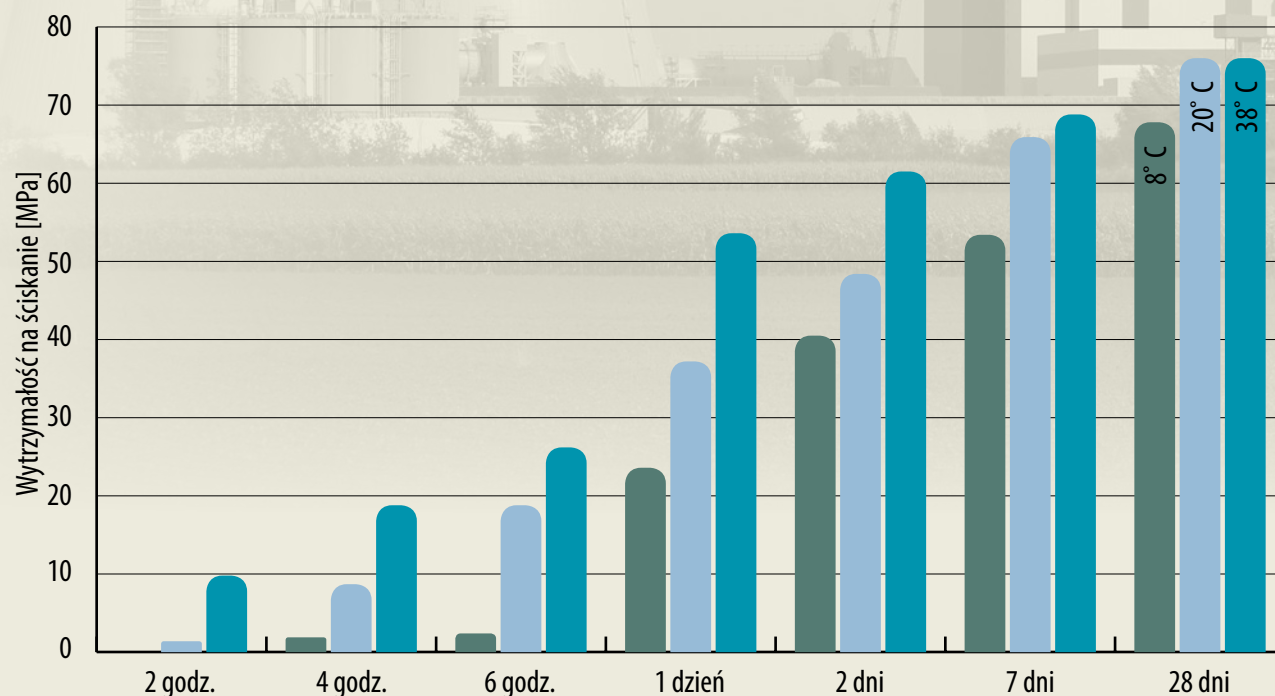
¹ - cement wapniowo siarczanoglinianowy nie jest objęty zakresem normy PN-EN 197-1 „Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”, termin „normowa”/”normowy” odnosi się do właściwości opisanych w normie PN-EN 197-1

Tabela 3. Właściwości cementu siarczanoglinianowego

Właściwość	Jednostka	Cement CSA	CEM I 52,5R
Stąłość objętości, Le Chatelier	[mm]	1	1
Początek czasu wiązania	[min]	13	150
Koniec czasu wiązania		21	190
Wytrzymałość na ściskanie:	[MPa]		
- po 2 dniach		48,4	41,1
- po 28 dniach		76,0	66,9
Wodoządnosc	[%]	31,0	32,8
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a	[cm ² /g]	5600	5050

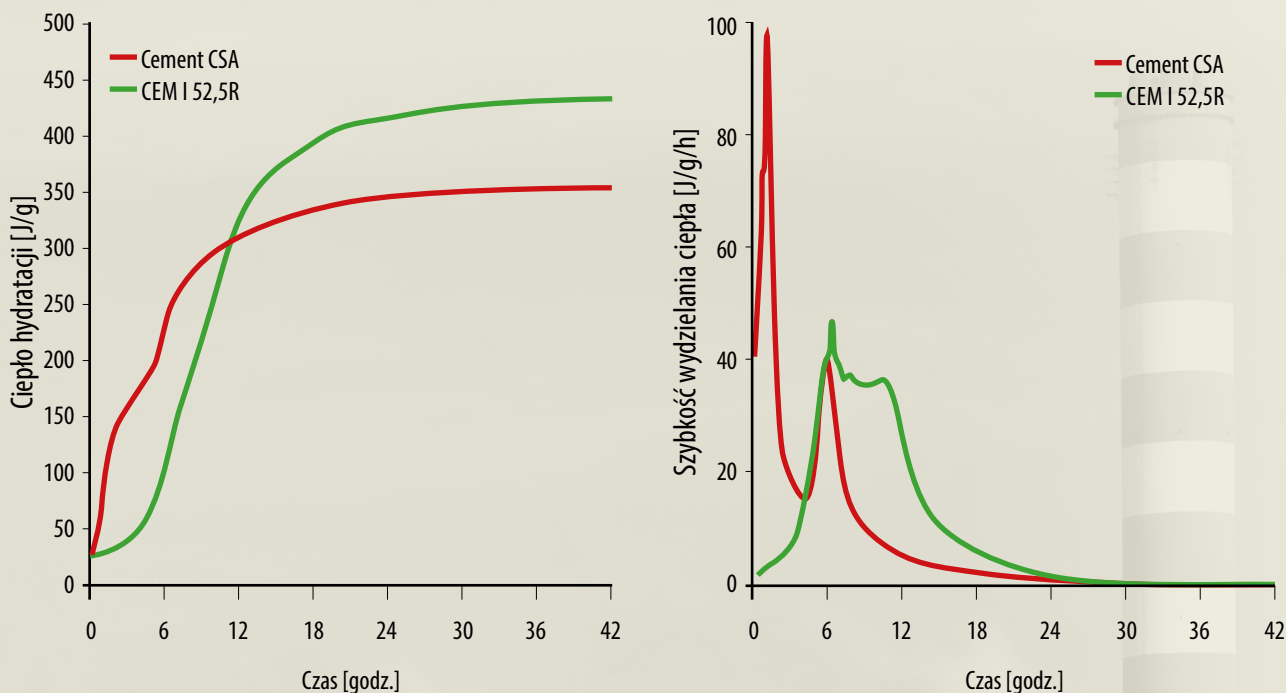


Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie cementu siarczanoglinianowego i cementu portlandzkiego CEM I 52,5R (w/c = 0,5)



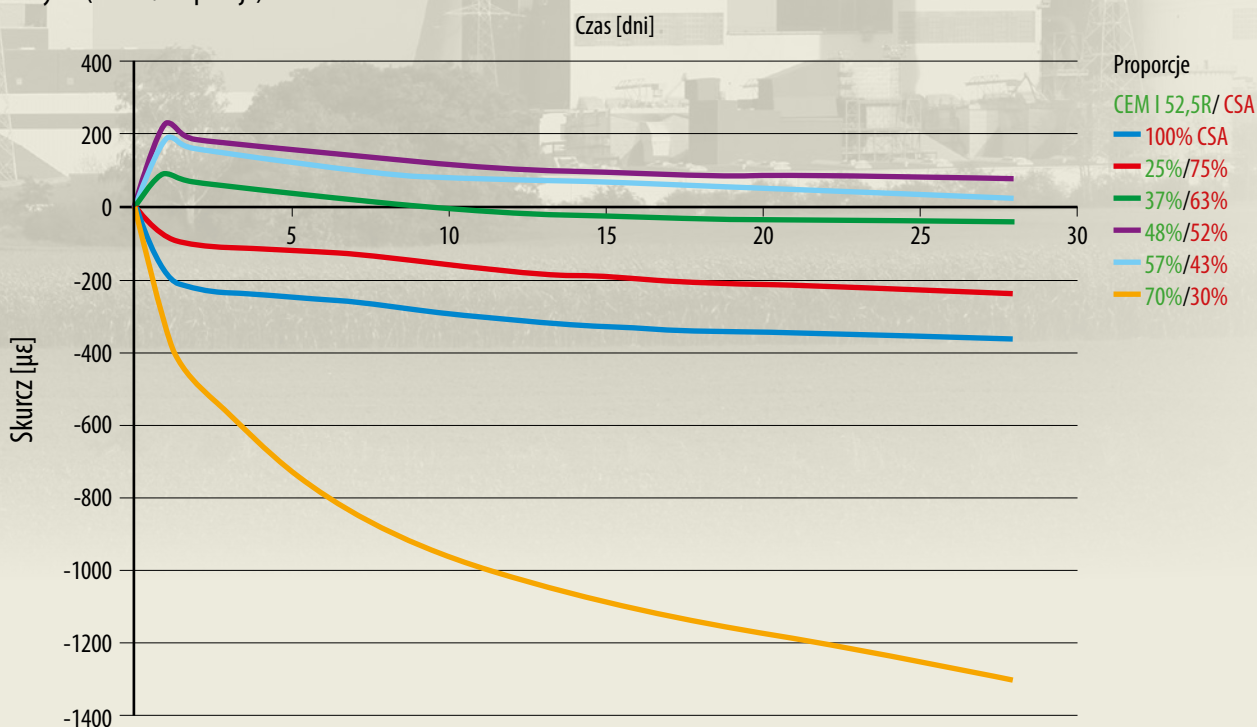
Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie cementu wapniowo siarczanoglinianowego w różnych temperaturach (w/c = 0,5)

Cement siarczanogliniany charakteryzuje się niższą sumaryczną ilością wydzielonego ciepła w procesie hydratacji po 41 godz. w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 52,5R. Wyróżnia się jednak znacznie szybszą dynamiką wydzielania ciepła w początkowym okresie hydratacji (rys. 8). W pierwszych 6 godzinach hydratacji wydzielająca się ilość ciepła jest ponad 2-krotnie wyższa niż w przypadku cementu portlandzkiego CEM I 52,5R.

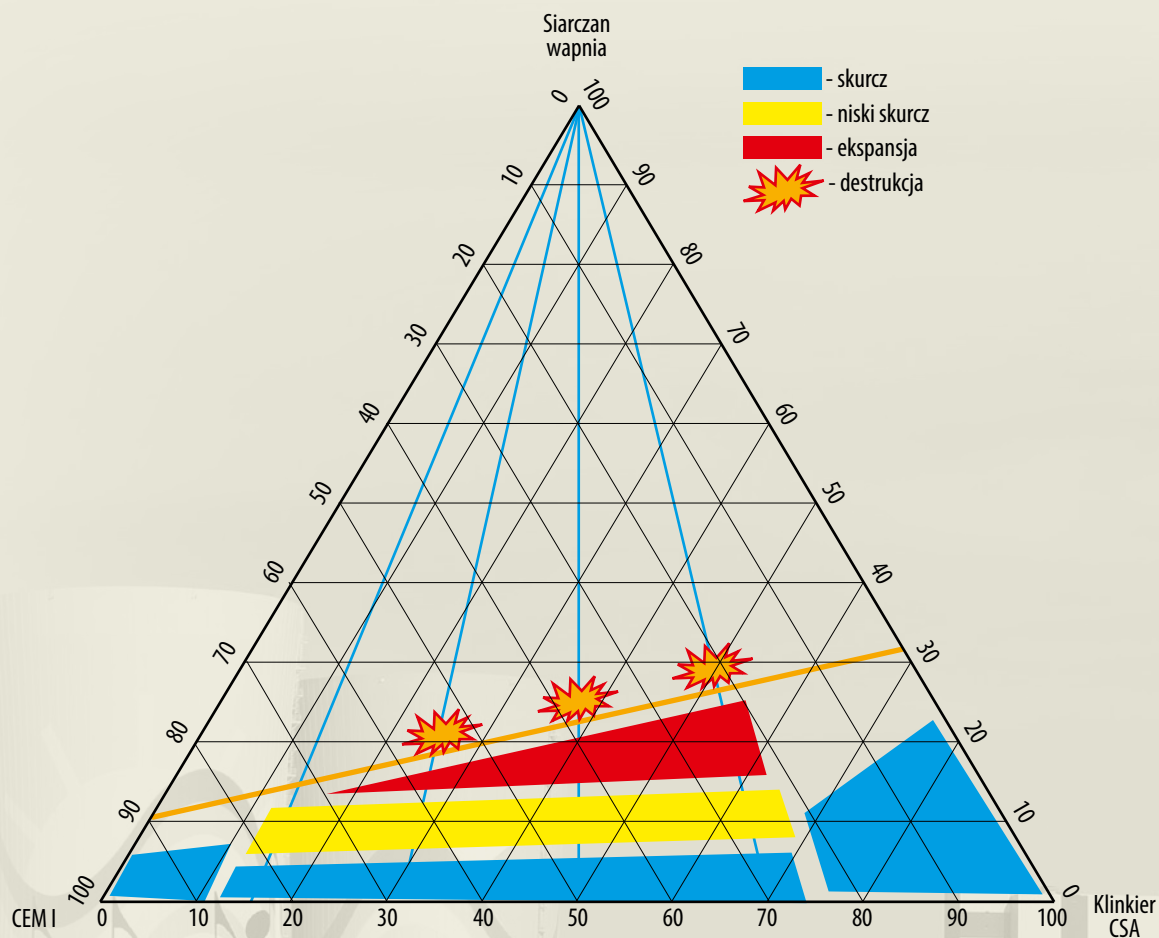


Rys. 8. Ciepło hydratacji i szybkość jego wydzielania wg PN-EN 196-9

Cement CSA charakteryzuje się znacznie niższym skurczem w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I 52,5R (rys. 9), natomiast spoiwa otrzymane poprzez zmieszanie cementu siarczanoglinianowego z cementem portlandzkim CEM I pozwalają uzyskać kompozyty (zaczyny, zaprawy i betony) bezskurczowe lub wykazujące niewielką ekspansję. Na rys. 10 przedstawiono obszary zalecanych składów spoiw z klinkieru CSA, cementu portlandzkiego CEM I i siarczanu wapnia ze względu na zmiany objętościowe twardniejącego zaczynu (skurcz/ekspansja).

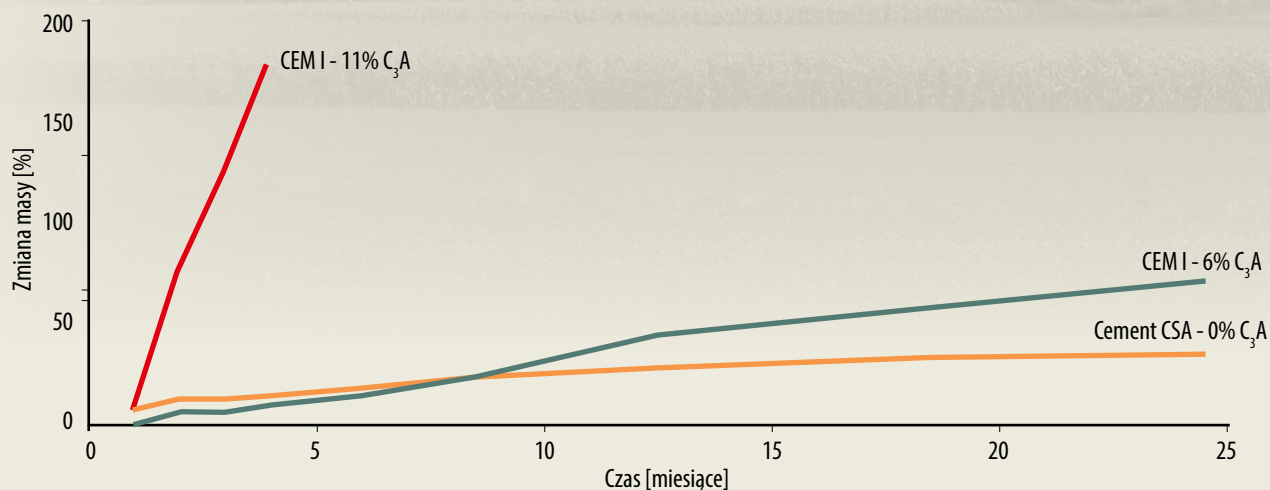


Rys. 9. Skurcz spoiw z cementu wapniowo siarczanoglinianowego i cementu portlandzkiego CEM I 52,5R

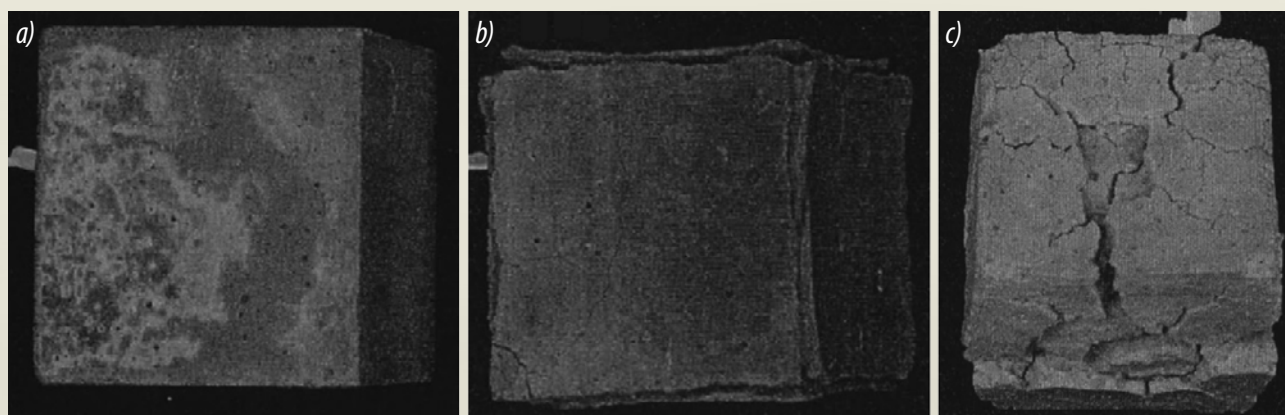


Rys. 10. Zalecane obszary składu spoiw ze względu na zmiany objętościowe w układzie klinkier CSA / cement portlandzki CEM I / siarczan wapnia

Kompozyty z cementem wapniowo siarczanoglinianowym charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na agresję siarczanową w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I (rys. 11). W cemencie portlandzkim czynnikiem decydującym o odporności na agresję siarczanową jest zawartość w klinkierze portlandzkim glinianu trójwapniowy C_3A , który wchodząc w reakcję z jonami siarczanowymi tworzy ettringit. Powoduje to wzrost objętości, a gdy zachodzi na etapie, w którym matryca cementowa nie ma zdolności do odkształceń (jest już stwardniała) tzw. „wtórne” powstawanie ettringitu, następuje jej stopniowa destrukcja. W kompozytach z cementu wapniowo siarczanoglinianowego, ettringit powstaje w wyniku reakcji ye’elimitu (C_4A_3S) z wodą we wczesnej fazie hydratacji. Brak obecności glinianu trójwapniowego C_3A i innych źródeł glinu powoduje, że w okresie późniejszym nie powstaje „wtórny” ettringit. Skutkuje to wyższą odpornością na agresję siarczanową matrycy cementowej z cementów siarczanoglinianowych CSA.



Rys. 11. Zmiana masy zapraw wykonanych z cementów portlandzkich CEM I o różnej zawartości C_3A oraz cementu siarczanoglinianowego CSA przechowywanych w 10% roztworze Na_2SO_4

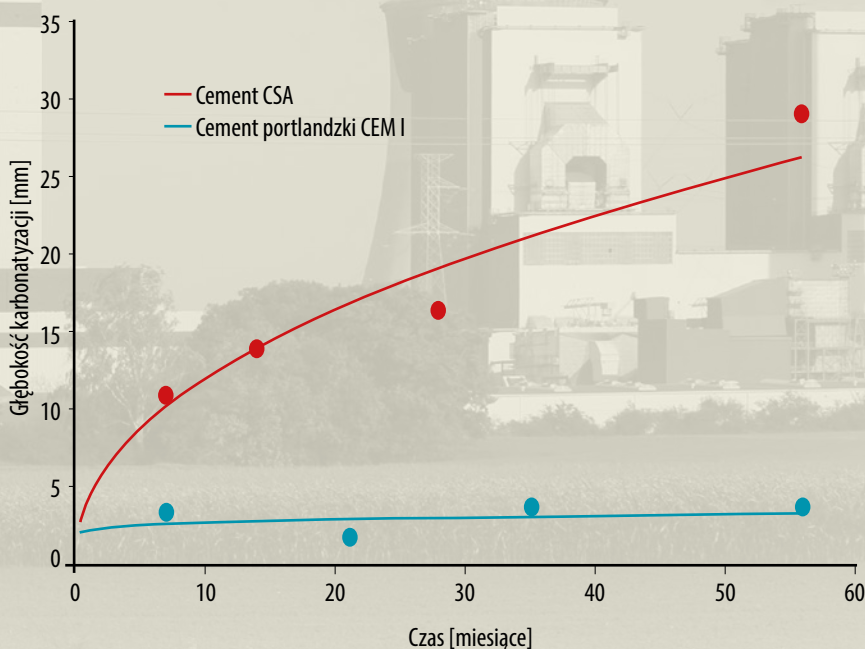


Rys. 12. Zaprawy cementowe po 3 latach przechowywania w 10% roztworze Na_2SO_4 wykonane z: a) cementu CSA, b) cementu portlandzkiego CEM I o zawartości $\text{C}_3\text{A} = 6\%$, c) cementu portlandzkiego CEM I o zawartości $\text{C}_3\text{A} = 11\%$

Odczyn pH w zaczynie z cementu wapniowo siarczanoglinianowego wynosi 10,5-11, a w zaczynie z cementu portlandzkiego jest powyżej 13, co jest korzystne z punktu widzenia zapobiegania reakcji alkalia-reaktywna krzemionka.

Niższy odczyn pH cieczy porowej z cementem CSA przyczynia się natomiast do szybszego postępu karbonatyzacji (rys. 13), co może przekładać się na obniżenie zdolności do pasywacji stali zbrojeniowej przez otulinę zbrojenia. Wpływ na zdolność pasywacji stali zbrojeniowej ma także szczelność i grubość otuliny, która blokuje wnikanie szkodliwych czynników do powierzchni zbrojenia. Czynniki wpływającymi na zwiększenie możliwości pasywacji stali zbrojeniowej w kompozytach cementowych z udziałem cementu CSA są:

- dodatek cementu portlandzkiego CEM I >15%,
- obniżenie porowatości poprzez zmniejszenie współczynnika woda/cement.



Rys. 13. Głębokość karbonatyzacji betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I i cementu siarczanoglinianowego (cement = 350 kg/m^3 , $w/c = 0,56$)

Zaprawy i betony z cementu CSA charakteryzują się porównywalną odpornością na cykliczne zarażanie/rozmarzanie z odpornością kompozytów z cementu portlandzkiego CEM I. W celu poprawy mrozoodporności betonu najskuteczniejszymi metodami są:

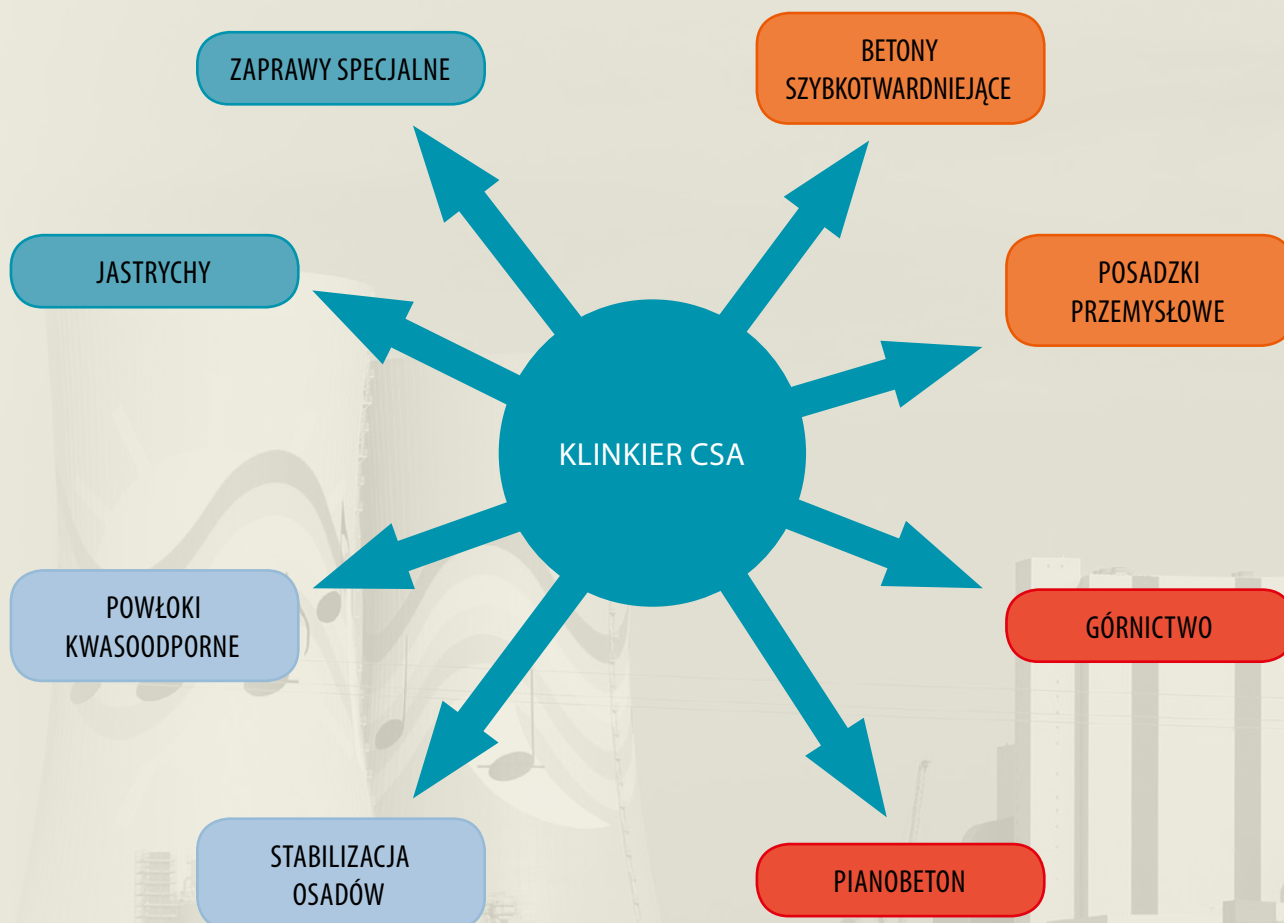
- napowietrzenie (ilość, wielkość i rozkład porów powietrznych),
- obniżenie współczynnika w/c (im niższy, tym bardziej mrozoodporny beton),
- odpowiednia pielęgnacja (im dłużej, tym lepiej).

Na rys. 14 przedstawiono zalecane kierunki zastosowań cementu wapniowo siarczanoglinianowego wraz przykładami aplikacji.

Zaprawy szybkością o niskim skurczu



Beton naprawczy na lotnisku w Zurychu
($f_{cm} > 20$ MPa po 5 godz.)



Osuszanie osadów morskich i ich ponowne wykorzystanie do stabilizacji gruntu



PIANOBETON

Pianobeton



Rys. 14. Kierunki zastosowań klinkieru i cementu CSA