

EWELINA TKACZEWSKA¹⁾

INFLUENCE OF PARTIAL REPLACEMENT OF CEMENT CEM I 42.5R BY MILLED LIMESTONE ON THE PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND MORTARS

WPŁYW CZĘŚCIOWEGO ZASTĄPIENIA CEMENTU CEM I 42,5R PRZEZ MIELONY WAPIEŃ NA WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW I ZAPRAW CEMENTOWYCH

STRESZCZENIE. Przedmiotem artykułu jest analiza właściwości zaczynu i zaprawy przygotowanych z mieszaniny cementu portlandzkiego CEM I 42,5R (CEM I) i mielonego wapienia (ML) w ilości 5%, 15%, 30%, 35%, 40% i 50% masy spoiwa. Badania właściwości zaczynów cementowych obejmowały ciepło hydratacji, konsystencję normową i początek czasu wiązania. W przypadku zapraw cementowych określono ich wytrzymałość na ściskanie. Ze wzrostem udziału wapienia następuje zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła hydratacji. Cement zawierający do 35% ML wykazuje zbliżony czas początku wiązania w stosunku do cementu kontrolnego, natomiast przy udziale 40% i 50% ML czas początku wiązania ulega wyraźnemu skróceniu. Cement z dodatkiem 5% i 15% ML osiąga klasę wytrzymałości 42,5R, natomiast cement z dodatkiem 30% i 35% ML – jedynie klasę wytrzymałości 32,5N. Przy dodatku 40% i 50% ML cement nie spełnia wymagań normy PN-EN 197-1:2012 odnośnie klasy wytrzymałości.

SŁOWA KLUCZOWE: cement portlandzki, ciepło hydratacji, konsystencja normowa, mielony wapień, początek czasu wiązania, wytrzymałość na ściskanie.

ABSTRACT. Paper analyses the properties of cement pastes and mortars prepared with a mixture of Portland cement (PC) and milled limestone (ML) in the amount of 5%, 15%, 30%, 35%, 40% and 50% by weight. For cement pastes, the hydration heat, standard consistency and initial setting time were studied. For cement mortars, the compressive strength was determined. As the share of ML increases, the rate of hydration heat release decreases. Compared to control cement, cement with up to 35% ML shows similar initial setting time, while at the share of 40% and 50% ML the initial setting time is noticeably shortened. Cement containing 5% and 15% ML is in the strength class of 42.5R, while that with 30% and 35% ML is in the strength class of 32.5N. At 40% and 50% ML, cements do not meet the requirements of the PN-EN 197-1:2012 standard with respect to the strength class.

KEYWORDS: compressive strength, hydration heat, initial setting time, milled limestone, Portland cement, standard consistency.

DOI: 10.7409/rabdim.023.006

¹⁾ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tkaczews@agh.edu.pl

1. WPROWADZENIE

Cement stanowi podstawowy składnik bardzo dużej grupy wyrobów budowlanych. Używany jest przede wszystkim do wytwarzania prefabrykatów i konstrukcji betonowych, a także zapraw murarskich. Producenci cementów oferują bogatą gamę produktów, które w zależności od właściwości znajdują różne zastosowanie. Pomimo tak szerokiego wyboru nieustannie opracowywane są nowe składy cementów o lepszych właściwościach fizycznych i mechanicznych, z równoczesnym uwzględnieniem aspektów środowiskowych podczas ich wytwarzania.

Produkcja klinkieru portlandzkiego, który jest podstawowym składnikiem cementu zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 [1], wymaga ogromnych nakładów energii, a jednocześnie proces ten wiąże się ze znaczącą emisją dwutlenku węgla (CO_2) do atmosfery. Do produkcji 1 Mg klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się około 1,7 Mg surowców naturalnych, głównie surowców węglanowych, takich jak wapień i margiel [2, 3]. Około 50% całkowitej emisji CO_2 z cementowni to emisja procesowa, która pochodzi z procesu produkcji klinkieru portlandzkiego (głównie CO_2 uwalniane w procesie rozkładu węglanu wapnia), 40% pochodzi ze spalania paliwa w celu ogrzania pieca cementowego, natomiast pozostałe 10% związane jest z użytkowaniem energii elektrycznej i transportem. W 2021 roku światowa emisja CO_2 przez przemysł cementowy osiągnęła prawie 2,9 mld ton, co stanowiło ponad 7% całkowitej światowej emisji CO_2 [4].

Przemysł cementowy na świecie musi sprostać stale rosnącym wymaganiom środowiskowym, które dotyczą głównie redukcji emisji CO_2 [5]. Ograniczenie emisji CO_2 ze spalania paliwa jest realizowane poprzez zastępowanie paliwa konwencjonalnego (paliwo kopalne – węgiel) paliwami alternatywnymi. Przemysł cementowy w Polsce w ponad 70% stosuje paliwa alternatywne. Wpływ na emisję procesową jest ograniczony – należałoby zastąpić dotychczasowe surowce (wapień) innymi. Dlatego rozwinął się trend stosowania dodatków mineralnych jako składników głównych cementu innych niż klinkier portlandzki (norma PN-EN 197-1:2012 [1]). W ostatnim dwudziestoleciu dążyło się do coraz większej redukcji udziału klinkieru portlandzkiego na rzecz dodatków mineralnych, stosowanych jako tzw. nieklinkierowe składniki cementu [6]. Nie bez znaczenia jest tu aspekt ekonomiczny wynikający z ograniczenia zapotrzebowania na klinkier, którego proces produkcji jest energochłonny i złożony technologicznie.

W Polsce jako składniki cementu stosuje się przede wszystkim żużel wielkopiecowy, popioły lotne [7-9], zwłaszcza popioły lotne krzemionkowe, ale coraz częściej stosowany jest również wapień [10-16]. Zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1]

1. INTRODUCTION

Cement is the main component of many construction products. The cement industry offers a wide spectrum of cement types, which, depending on their properties, are used for different purposes. Despite the large choice, new compositions of cements with better physical and mechanical properties are being constantly developed and produced, taking into account the environmental aspects.

Production of Portland cement clinker, which is a basic component of cement according to the requirements specified in the standard PN-EN 197-1:2012 [1], requires enormous energy expenditures and, at the same time, is associated with significant emissions of carbon dioxide (CO_2). 1.7 Mg of natural resources are used to produce 1 Mg of Portland cement clinker, mainly carbonate raw materials such as limestone and marl [2, 3]. About 50% of the total CO_2 emissions of a cement plant are process emissions, which come from Portland clinker production (CO_2 released mainly from calcium carbonate). The remaining 40% of all CO_2 emissions originate from fuel combustion to heat the cement kiln, and 10% are related to the use of electricity and transport. In 2021, the global CO_2 emission from the cement industry reached almost 2.9 billion tons, which was more than 7% of the total global CO_2 emission [4].

Therefore, the world's cement industry must meet the constantly growing environmental requirements, which mainly concern the reduction of CO_2 [5]. Reduced CO_2 emissions from fuel combustion are achieved by replacing conventional fuel (fossil fuel – coal) with alternative fuels. The proportion of alternative fuels in the cement industry in Poland is more than 70%. The impact on process emissions is limited – current raw materials (limestone) should be substituted by others. In the light of this problem, the main way to reduce CO_2 emissions is to use mineral additives as main components of cement other than Portland cement clinker (standard PN-EN 197-1:2012 [1]). In the last 20 years, efforts have been made to reduce the share of Portland cement clinker in favour of mineral additives used as the so-called non-clinker components of cement [6]. The economic aspects of the limited use of clinker are not without significance, since clinker production process is energy-intensive and technologically complex.

In Poland, blast furnace slag and fly ashes [7-9], mainly siliceous fly ashes, are increasingly used as cement components; limestone is also increasingly used for cement production [10-16]. According to the standard PN-EN 197-1:2012 [1], limestone may be used as the main com-

wapień może być stosowany jako główny składnik (tzw. składnik nieklinkierowy) cementów, gdzie jego udział nie może być większy niż 35% masy cementu. Dotyczy to: a) cementów portlandzkich wapiennych CEM II/A-L(LL) i CEM II/B-L(LL) (odpowiednio 6-20% i 21-35% masy wapienia) i b) cementów wieloskładnikowych CEM II/A,B-M (wprowadzony do składu cementu wraz z innymi dodatkami mineralnymi; sumaryczny udział wynosi 6-20% lub 21-35% masy). Może być także stosowany jako składnik drugorzędny cementu. Wapień stosowany do produkcji cementu powinien spełniać wymagania zawarte w normie PN-EN 197-1:2012 [1].

Norma PN-EN 197-5:2021 [17] dopuszcza zwiększenie udziału dodatków mineralnych w cemencie, co zapewni znaczną redukcję zawartości klinkieru portlandzkiego w cemencie i w konsekwencji jeszcze w większym stopniu ograniczy emisję CO₂ w procesie jego produkcji. Zgodnie z tą normą gama cementów wieloskładnikowych została rozszerzona o cementy typu CEM II/C-M i CEM VI – cementy trójskładnikowe zawierające w składzie (obok klinkieru portlandzkiego) granulowany żużel wielkopiecowy w połączeniu z popiołem lotnym krzemionkowym lub wapieniem. Cementy zawierające mielony wapień to CEM II/C-M(S-L(LL)) i CEM VI (S-L(LL)), przy czym udział wapienia w cemencie CEM VI (S-L(LL)) jest ograniczony do 6-20% masy. Właściwości tych cementów są wypadkową właściwości składników oraz wzajemnych proporcji pomiędzy nimi, co potwierdzają badania [18].

Czynniki odpowiedzialne za kształtowanie się właściwości cementu, zaczynu i zaprawy cementowej przy częściowym zastąpieniu klinkieru portlandzkiego przez wapień prowadzą się do następujących mechanizmów:

- a) wapień jako mikrowypełniacz – rozdrobnione ziarna mielonego wapienia lokują się pomiędzy drobnymi ziarnami cementu, co prowadzi do uszczelnienia mikrostruktury zaczynu i zaprawy (zmniejszenie porowatości) [12,19-21],
- b) bardzo drobne ziarna wapienia stanowią dodatkowe „zarodki krystalizacji” produktów hydratacji cementu, głównie C-S-H [22, 23],
- c) przyspieszenie hydratacji C₃S [13, 24, 25],
- d) przyspieszenie hydratacji C₃A w związku z powstaniem węglanoglinianów [26, 27].

Dodatek wapienia zmniejsza ilość wody potrzebnej do uzyskania zaczynu cementowego o konsystencji normowej, nieznacznie obniżając zapotrzebowanie na wodę; wartość stosunku *w/c* obniża się wraz ze wzrostem ilości dodanego wapienia [10, 28]. Badania Gołaszewskiego i in. [28] wykazały, że

ponent (the so-called non-clinker component) of cements – its content cannot be greater than 35% by weight of cement. This pertains to: a) Portland-limestone cements CEM II/A-L(LL) and CEM II/B-L(LL) (6-20% and 21-35% by weight of limestone, respectively) and b) Portland composite cements CEM II/A,B-M (limestone is introduced to the cement with other mineral additives in the summary content of 6-20% or 21-35% by weight). It may also be used as a minor additional component of cements. The standard PN-EN 197-1:2012 [1] establishes the requirements that limestone must meet when it is used for cement production.

The standard PN-EN 197-5:2021 [17] allows an increase in the amount of mineral additives in cement; it will ensure a significant reduction in the content of Portland clinker in cement and, as a consequence, further reduce the amount of CO₂ emitted during its production process. According to this standard, the range of multicomponent cements has been extended by CEM II/C-M and CEM VI cements; these are ternary cements containing (apart from Portland cement clinker) granulated blast furnace slag in combination with siliceous fly ashes or limestone – cements containing limestone are designated as CEM II/C-M(S-L(LL)) and CEM VI (S-L(LL)) with limestone content limited to 6-20% by weight of cement. The properties of these cements are the result of the properties of the components and their relative proportions, which has been confirmed by research [18].

The factors affecting the properties of cement, pastes and mortars with partial replacement of Portland cement clinker are reduced to the following mechanisms:

- a) limestone as a microfiller – crushed limestone grains are located between fine cement grains, which leads to sealing of the microstructure of pastes and mortars (a decrease in porosity) [12, 19-21],
- b) very fine limestone grains act as additional “seeds of crystallization” of cement hydration products, mainly C-S-H [22, 23],
- c) acceleration of hydration of C₃S [13, 24, 25],
- d) acceleration of C₃A hydration due to the formation of the carbonated aluminate phase [26, 27].

Addition of limestone reduces the amount of water needed to obtain cement paste of standard consistency, slightly lowering the water demand; the *w/c* ratio decreases with an increase in the amount of added limestone [10, 28]. Gołaszewski et al. [28] showed that the introduction of milled limestone into cement, in amounts of up to 30% by

wprowadzenie mielonego wapienia do cementu w ilości do 30% masy skraca czas początku wiązania zaczynu cementowego o kilka lub kilkanaście minut w stosunku do czasu początku wiązania zaczynu z cementu portlandzkiego. Przy większym udziale wapienia (40% masy) czas początku wiązania zaczynu ulega dalszemu skróceniu lub przeciwnie – wydłużeniu, a decyduje o tym rozdrobnienie wapienia [28].

Wapień uważany jest za dodatek inertny, który nie tworzy żadnych faz wpływających na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej w sposób podobny do produktów hydratacji klinkieru portlandzkiego. Dodatek wapienia do cementu nie może być duży (około 5-10%), gdyż większe ilości wapienia niekorzystnie odbijają się na wytrzymałości na ściskanie zaprawy. Fizyczny efekt mikrowypełnienia i zagęszczenia mikrostruktury nie jest w stanie zredukować negatywnego wpływu zastąpienia klinkieru portlandzkiego przez wapień na wytrzymałość zaprawy (15-40% masy wapienia w cemencie) [28, 29]. Batog i Giergiczny [16] podają, że zastąpienie w składzie cementu części klinkieru portlandzkiego wapieniem w połączeniu z popiołem lotnym krzemionkowym nie obniża w znacznym stopniu wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej; zarówno wczesnej (po 2 dniach), jak i w późniejszym okresie (po 28 i 90 dniach). Jest to efekt współdziałania zmniejszonej porowatości (doszczelnienie mikrostruktury przez drobne ziarna wapienia i popiołu lotnego) i reaktywności pucolanowej popiołu krzemionkowego. W przypadku stosowania wapienia z granulowanym żużlem wielkopieczym wytrzymałość na ściskanie zaprawy w późniejszym czasie jest znacznie większa, co wynika z reaktywności hydraulicznej granulowanego żużla wielkopieczowego.

Wpływ wapienia na odporność zaprawy cementowej na korozję chemiczną (korozja siarczanowa, korozja alkaliczna, karbonatyzacja, przepuszczalność chlorków,) nie jest tak jednoznaczny. Dotychczasowe wyniki badań wskazują na korzystny wpływ dodatku wapienia na poprawę trwałości; są jednak również prace pokazujące negatywny wpływ wapienia [29-32]. Bardzo ważna, a wręcz kluczowa, jest zawartość wapienia w składzie cementu. Dodatek wapienia zmniejsza: a) udział faz mineralnych klinkieru portlandzkiego odpowiedzialnych za korozję siarczanową (zmniejszenie zawartości C_3A) oraz b) udział związków alkalicznych (mniejsza wartość Na_2O_{eq}), a tym samym zwiększa odporność na korozję wywołaną reakcją alkalia-kruszywo [32]. Przy wysokim udziale wapienia, powyżej 20% masy, wzrasta porowatość zaprawy cementowej, co skutkuje większą przepuszczalnością jonów chlorkowych i dwutlenku węgla (karbonatyzacja) [15]. W odniesieniu do mrozoodporności badania potwierdzają, że przy dozowaniu znacznej ilości wapienia (30% masy lub więcej) trudno uzyskać pełną mrozoodporność betonu [10, 33, 34].

weight, reduces the initial setting time of cement paste by several minutes in relation to the initial setting time of Portland cement paste. At a higher limestone content (40% by weight) the initial setting time may be further shortened or, in contrast, extended – this is determined by the grain size distribution of the limestone [28].

Limestone is considered an inert addition to cement, that does not form any phases that would influence the compressive strength of cement mortar in a manner similar to products of Portland cement clinker hydration. However, the addition of limestone to the cement should not be too high (about 5-10% by weight), because larger amounts of limestone adversely affect the compressive strength of the cement mortar. The physical effect of microfilling (i.e. densification of the microstructure) will not mitigate the negative impact of replacing the clinker at 15-40% by weight of limestone [28, 29]. Batog and Giergiczny [16] show that partial replacement of Portland cement clinker by limestone in combination with siliceous fly ash does not significantly reduce the compressive strength of the cement mortar. This pertains both to the early strength (after 2 days) and strength after a longer time (28 and 90 days). This phenomenon is a combination of reduced porosity (tightening of the microstructure by fine grains of limestone and fly ash) and the pozzolanic reactivity of siliceous fly ash. When limestone is used with granulated blast furnace slag, the compressive strength of the mortar is significantly higher at a later time, which is due to the hydraulic reactivity of the granulated blast furnace slag.

The influence of limestone on the resistance of cement mortar to chemical corrosion (sulphate and alkaline corrosion, carbonatization, and chloride ions permeability) is not so clear. Most research studies indicated beneficial effect of limestone addition on durability; however, there are also studies that show negative effect of limestone [29-32]. Limestone content in cement is a very important factor, in fact, one of utmost importance. Introduction of limestone into cement reduces: a) the content of the mineral phases of Portland cement clinker responsible for sulphate corrosion (lower content of C_3A) and b) alkali compounds (lower value of Na_2O_{eq}). Thus, the resistance to corrosion caused by the alkali-aggregate reaction is increased [32]. At a higher limestone content, above 20% by weight, the porosity of cement mortar increases and, as a result, the diffusion coefficient of carbon dioxide (carbonatization) and the permeability of chloride ions increase [15]. Research studies [10, 33, 34] confirm that at a significant amount of limestone (30% by weight or more) it is difficult to obtain full freezing resistance of concrete.

Dotychczasowe dane literaturowe dotyczą głównie mieszanek cementowych, w których udział wapienia wynosi: a) do 20% masy wapienia [11, 12, 26, 29, 35-38] i b) do 35% masy wapienia [15, 16, 39], co odpowiada pod względem składu cementom portlandzkim wapiennym z grupy CEM II/A-L(LL) i CEM II/B-L(LL) (odpowiednio) zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1]. Jiang et al. [40] badali właściwości cementu z dodatkiem wapienia w ilości 30% masy lub z dodatkiem mieszaniny wapienia i popiołów lotnych krzemionkowych w stosunku procentowym 10/20 i 20/10. Batog i Giergiczny [16] analizowali wytrzymałość na ściskanie zaprawy zawierającej 15%, 30% i 50% masy wapienia w funkcji zmieniającego się stosunku w/c zaprawy. Dla 15% i 30% masy wapienia wytrzymałość zaprawy cementowo-wapiennej o stosunku w/c równym 0,35 była wyższa niż zaprawy z cementu portlandzkiego; dla 50% masy wapienia – wytrzymałość zaprawy cementowo-wapiennej była niższa niezależnie od wartości stosunku w/c (0,35; 0,5 lub 0,55).

W niniejszym artykule mieszanki cementowo-wapienne do badań otrzymano przez zmieszanie przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I 42,5R i mielonego wapienia w ilości 5%, 15%, 30%, 35%, 40% i 50% masy mieszanki. Wprowadzenie wapienia w ilości 40% i 50% masy mieszanki cementowo-wapiennej jest niezgodne z normą PN-EN 197-1:2012 [1]. Przedstawiono wyniki badań właściwości normowych cementów (z dodatkiem wapienia i bez niego): ciepła hydratacji, konsystencji normowej i czasu początku wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie. Tsivilis et al. [41] badali właściwości cementu z dodatkiem wapienia w ilościach do 40% masy mieszanki; w tym przypadku cement portlandzki i wapień były wspólnie mielone do czterech różnych powierzchni właściwych według Blaine'a. Aby lepiej zrozumieć rolę wypełniacza wapiennego w kształtowaniu właściwości cementu, Kumar i in. [19] zmniejszali zawartość cementu, zastępując go mielonym wapieniem (o różnej medianie ziaren) w ilościach do 50% masy mieszanki.

2. PROCEDURA BADAWCZA

2.1. PROCEDURA BADAWCZA

W badaniach wykorzystano próbkę przemysłowego cementu portlandzkiego CEM I 42,5R (oznaczoną CEM I), którą zmieszano z próbką mielonego wapienia (oznaczoną ML) przy jego założonym udziale w mieszaninie.

Badania składu chemicznego przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 196-2:2013-11 [42]. Całkowitą ilość węgla organicznego (z ang. *total organic carbon* – *TOC*) w wapieniu oznaczono metodą wagową zgodnie z normą PN-EN 13639:2017-11 [43].

The available literature data refer primarily to cement mixtures with limestone content: a) of up to 20% by weight [11, 12, 26, 29, 35-38] and b) of up to 35% by weight [15, 16, 39], which correspond to Portland-limestone cement types of CEM II/A-L(LL) and CEM II/B-L(LL) (respectively), according to the standard PN-EN 197-1:2012 [1]. Jiang et al. [40] studied the properties of cement with addition of limestone at the amount of 30% by weight or with addition of a mixture of limestone and siliceous fly ashes at the percentage ratios of 10/20 and 20/10. Batog and Giergiczny [16] analysed the compressive strength of mortar containing 15%, 30% and 50% of limestone (by weight) as a function of the changing w/c ratio of the mortar. For limestone content of 15% and 30% by weight – the compressive strength of cement-limestone mortar of the w/c ratio equal to 0.35 is higher compared to Portland cement mortar; for limestone content of 50% by weight – the compressive strength of cement-limestone mortar is lower, regardless of the value of the w/c ratio (0.35, 0.5 or 0.55).

In the presented paper, the cement-limestone mixtures for the studies were prepared by mixing industry Portland cement CEM I 42.5R with limestone quantities of 5%, 15%, 30%, 35%, 40% and 50% by weight of the cement mixture. Introduction of limestone in the amount of 40% and 50% by weight of the cement-limestone mixture does not meet the requirements of the standard PN-EN 197-1:2012 [1]. The following properties of cement mixtures (with and without limestone) were determined and presented: hydration heat, standard consistency, initial setting time, and compressive strength. Tsivilis et al. [41] studied the properties of cement containing up to 40% of limestone by weight; in that case, Portland cement was milled with limestone to four different Blaine surface areas. To better understand the effect of limestone filler on cement properties, Kumar et al. [19] progressively reduced the cement content in the mixture by up to 50% by weight, replacing it with milled limestone of varying median particle.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. MEASUREMENT TECHNIQUES

In the study, the industrial Portland cement sample CEM I 42.5R (designated as CEM I) was used. Cement mixtures for research were obtained by mixing Portland cement CEM I 42.5 R with milled limestone (labelled as ML) in the proportion assumed for the given mixture.

Chemical composition was evaluated according to the PN-EN 196-2:2013-11 standard [42]. Total organic carbon

Skład mineralny określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Pomiary wykonano metodą krokową przy użyciu lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą (promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$). Wykorzystano standardową geometrię pomiarową Bragg-Brentano w układzie θ - 2θ (rozdzielczość kątowa $0,008^\circ$ i zakres kątowy 5 - $60^\circ 2\theta$).

Powierzchnię właściwą wyznaczono metodą Blaine'a zgodnie z normą PN-EN 196-6:2011 [44]. Rozkład ziarnowy ustalono metodą dyfrakcji laserowej (LD) w zakresie od $0,1 \mu\text{m}$ do $1000 \mu\text{m}$. Pomiary wykonano na mokro (próbki w postaci zawiesiny).

Ilość i szybkość wydzielania ciepła hydratacji w tej pracy określono metodą nienormową, wykorzystując mikrokalorimetr różnicowy typu BMR, który jest urządzeniem nieizotermiczno-nieadiabatycznym, skonstruowanym w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Badania prowadzono w temperaturze 20°C na próbkach (o masie 5g) zaczynów cementowych o stosunku w/c równym $0,5$. Badania mikrokalorymetryczne pozwoliły na stwierdzenie, czy i w jaki sposób dodatek wapienia wpływa na ciepło hydratacji zaczynu cementowego. Konsystencję normową i początek czasu wiązania zaczynów oznaczono zgodnie z procedurami opisanymi w normie PN-EN 196-3:2016-12 [45]. Wytrzymałość na ściskanie określono na próbkach zapraw normowych o wymiarach $40 \text{mm} \times 40 \text{mm} \times 160 \text{mm}$ zgodnie z normą PN-EN 196-1:2016-07 [46]. Zaprawa cementowa składała się z 450g cementu, 1350g piasku normowego i 250g wody.

2.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW DO BADAŃ

W badaniach użyto cement portlandzki CEM I 42,5R oraz mielony wapień o składzie chemicznym i powierzchni właściwej podanej w Tabl. 1.

Table 1. Chemical composition of materials used in the research

Tablica 1. Skład chemiczny materiałów stosowanych w badaniach

Parameter / Parametr	CEM I ¹⁾	ML ²⁾	Parameter / Parametr	CEM I ¹⁾	ML ²⁾
Straty prażenia / Loss on ignition [%]	3.18	38.78	K_2O [%]	0.93	0.31
CaO [%]	63.24	50.06	Na_2O [%]	0.16	0.03
SiO_2 [%]	20.79	6.92	$\text{CaO}_{\text{free/wolny}}$ [%]	1.24	n.e. / n.b.
Al_2O_3 [%]	4.33	1.62	$\text{TOC}^{3)}$ [%]	n.e. / n.b.	0.20
Fe_2O_3 [%]	2.18	0.56	Clay / Glina [%]	n.e. / n.b.	0.72
MgO [%]	2.12	1.45	Blaine surface area Powierzchnia właściwa Blaine'a [cm^2/g]	4350	6100
SO_3 [%]	3.07	0.27			

¹⁾ Portland cement CEM I 42.5R / Cement portlandzki CEM I 42,5R;

²⁾ Milled limestone / Mielony wapień;

³⁾ Total organic carbon / Ogólny węgiel organiczny; n.e. / n.b. – not established / nie badano

content *TOC* in limestone was determined by weight method described in the PN-EN 13639:2017-11 standard [43].

Mineral composition was identified using X-ray diffraction (XRD) analysis. Measurements were made with the step method using an X-ray tube with a copper anode ($\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation). Standard Bragg-Brentano geometry with a θ - 2θ setup was applied (0.008° step size and 5 - $65^\circ 2\theta$ range).

Surface area was determined using Blaine method according to the PN-EN 196-6:2011 standard [44]. Grain size distribution was measured using laser diffraction (LD) analysis in the range of $0.1 \mu\text{m}$ to $1000 \mu\text{m}$. Measurements were made on samples in the form of suspension in ethanol.

The hydration heat release rate was documented by a non-standard method, using a differential microcalorimeter type BMR, which is a nonisothermic-nonadiabatic microcalorimeter constructed at the Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences in Warsaw. Tests were carried out at the temperature of 20°C on 5 -gram samples of cement pastes with a water to cement ratio of 0.5 . Microcalorimetric measurements provided information whether (and how) the addition of limestone affects the hydration heat of cement paste. Standard consistency and initial setting time measurements were performed using procedures described in the PN-EN 196-3:2016-12 standard [45]. Compressive strength was measured on mortar prisms ($40 \text{mm} \times 40 \text{mm} \times 160 \text{mm}$) in accordance with PN-EN 196-1:2016-07 [46]. Cement mortar consist of 450g of cement, 1350g of standard sand and 225g of water.

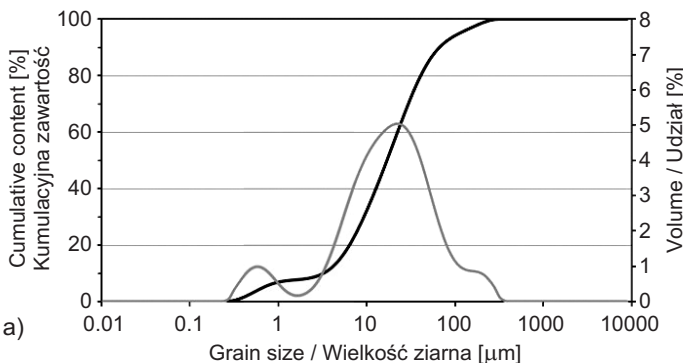
2.2. CHARACTERIZATION OF MATERIALS FOR STUDY

In the study, Portland CEM I 42.5R cement and milled limestone were used, and their chemical compositions and specific surface areas are given in Table 1.

Zgodnie z Tabl. 1 najważniejszymi pod względem udziału procentowego składnikami chemicznymi cementu CEM I są kolejno CaO i SiO₂ – zawartości tych składników wynoszą odpowiednio 63,24% i 20,79% masy. Natomiast zawartości Al₂O₃ i Fe₂O₃ stanowią odpowiednio 4,33% oraz 2,18% masy. Strata prażenia (prażenie próbki w temperaturze 950°C przez 1 godzinę) wynosi 3,18% masy i nie przekracza dopuszczalnej granicznej wartości 5% masy zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 [1]. Strata prażenia powyżej 3% masy wskazuje, że cement ten zawiera w składzie wapień jako składnik drugorzędny (poza klinkierem portlandzkim). Udział siarczanów (jako SO₃) stanowi 3,07% masy i nie przekracza dopuszczalnej granicznej wartości 4% masy dla cementu klasy 42,5R.

Zawartość węgla wapnia CaCO₃ w wapieniu użytym do badań, obliczona w oparciu o zawartość CaO (Tabl. 1), wynosi 89,39% masy, czyli przekracza wymagane minimum 75% masy zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1]. Zawartość ogólna węgla organicznego TOC stanowi 0,13% masy – wapień odmiany LL (kryterium: TOC ≤ 0,20% masy). Zawartość gliny stanowi 0,72% masy, czyli mieści się poniżej dopuszczalnego maksimum 1,2% masy (1,2g/100g wapienia, jak podaje norma PN-EN 197-1:2012 [1]).

Wapień użyty w badaniach ma powierzchnię właściwą według Blaine'a wyższą o 40% niż cement portlandzki (Tabl. 1), co wynika z większej zawartości ziaren poniżej 5 μm w tym wapieniu (Rys. 1). Cement CEM I zawiera tylko około 10% ziaren poniżej 5 μm (Rys. 1a), natomiast zawartość tych ziaren w wapieniu wynosi ok. 55% (Rys. 1b).



As shown in Table 1, the main chemical components in cement CEM I, in terms of their percentage, are CaO and SiO₂ – their content equals 63.24% and 20.79% by weight, respectively. Content of Al₂O₃ and Fe₂O₃ is 4.33% and 2.18% by weight, respectively. Loss on ignition (sample calcined at the temperature of 950°C for 1 hour) is 3.18% by weight and does not exceed the allowed limit value of 5% by weight, as required by PN-EN 197-1:2012 [1]. Loss on ignition above 3% by weight indicates that the analysed cement contains limestone as a secondary ingredient (except Portland cement clinker). Sulphates, expressed as SO₃, amount to 3.07% by weight and do not exceed the allowed limit of 4% by weight (for cement of strength class 42.5R).

Calcium carbonate CaCO₃ content in the limestone used, calculated based on the CaO content (Table 1), is 89.39% by weight; therefore, it exceeds the required minimum of 75% by weight according to the PN-EN 197-1:2012 standard [1]. Total organic carbon TOC is 0.13% by weight – limestone LL (criterion: TOC ≤ 0.20% by weight). The clay mineral content is 0.72% by weight and does not exceed 1.2% by weight (1.2g/100g of limestone, as indicated in PN-EN 197-1:2012 [1]).

Blaine surface area of milled limestone used in the study is higher by 40% compared to Portland cement (Table 1), which results from the lower proportion of grains below 5 μm in this limestone (Fig. 1). Cement CEM I contains only about 10% grains below 5 μm (Fig. 1a), while the content of these grains in limestone is about 55% (Fig. 1b).

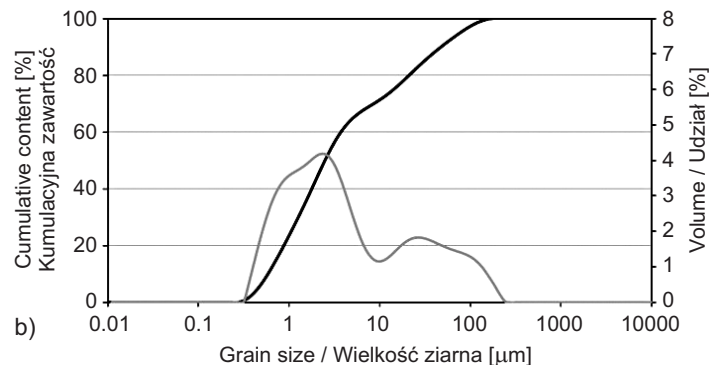


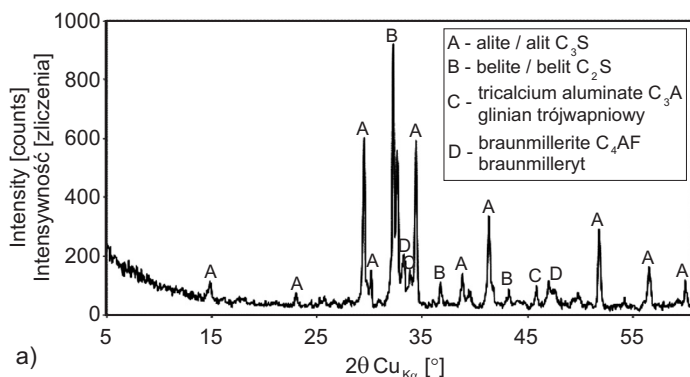
Fig. 1. Grain size distribution of samples: a) CEM I – Portland cement CEM I 42.5R, b) ML – milled limestone (black line – cumulative grain content, grey line – share of grains of a given diameter)

Rys. 1. Rozkład ziarnowy próbek: a) CEM I – cement portlandzki CEM I 42,5R, b) ML – mielony kamień wapienny (linia czarna – kumulacyjna zawartość ziaren, linia szara – udział ziaren o danej średnicy)

Dyfraktogramy XRD próbek cementu portlandzkiego i mielonego wapienia zestawiono na Rys. 2. Próbką cementu CEM I zawiera cztery podstawowe minerały: alit, belit, glinian trójwapienny i brownmillerit (Rys. 2a), co jest zgodne

XRD patterns of samples of Portland cement and limestone are presented in Figs 2a and 2b, respectively. Cement CEM I sample contains four main mineral phases: alite, belite, tricalcium aluminate and brownmillerite (Fig. 2a),

z wynikami znanymi z literatury przedmiotu [2, 3, 47]. Minerale te są charakterystyczne dla klinkieru portlandzkiego, który jest składnikiem głównym cementu portlandzkiego zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1]. W cemencie obecne są również kalcyt CaCO_3 i odwodniony gips CaSO_4 .



which is compatible with findings reported in the literature [2, 3, 47]. These minerals are characteristic for Portland cement clinker, which is the main component of Portland cement according to PN-EN 197-1:2012 [1]. There is also calcite CaCO_3 and unhydrated gypsum CaSO_4 in the cement used.

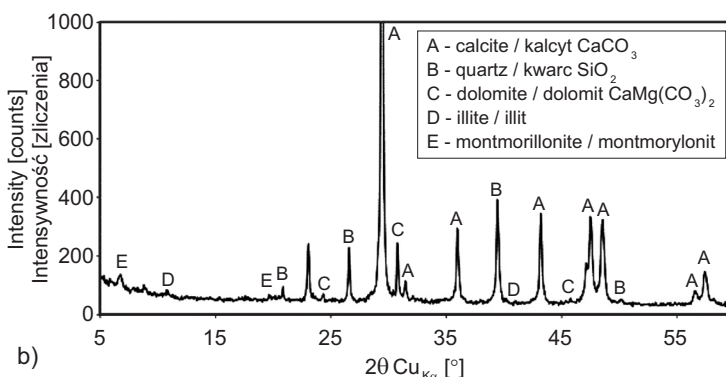


Fig. 2. XRD pattern of samples: a) CEM I – Portland cement CEM I 42.5R, b) ML – milled limestone

Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek: a) CEM I – cement portlandzki CEM I 42,5R, b) ML – mielony kamień wapienny

Proste oszacowanie składu mineralnego cementu portlandzkiego można uzyskać na podstawie zawartości tlenków CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 w jego składzie, ale przy założeniu, że cztery główne minerały cementu (alit, belit, glinian trójwapienny i brownmillerit) występują w czystej postaci [48, 49]. Potencjalny skład mineralny cementu CEM I użytego w badaniach, obliczony w oparciu o jego skład chemiczny (Tabl. 1) z wykorzystaniem wzorów Bogue'a [49], wynosi (w procentach masy): 55,7% C_3S , 17,6% C_2S , 7,8% C_3A i 6,6% C_4AF .

W wapieniu stwierdza się następujące składniki krystaliczne: kalcyt, kwarc, dolomit, illit i montmorylonit (Rys. 2b), co jest również zgodne z wynikami badań [50-52].

2.3. SKŁAD MIESZANEK CEMENTOWYCH DO BADAŃ

Składy mieszanek cementowo-wapiennych do badań zestawiono w Tabl. 2. Udział wapienia w mieszankach C1-C6 wynosi odpowiednio 5%, 15%, 30%, 35%, 40% i 50% masy tych mieszanek. Biorąc pod uwagę, że użyty w badaniach cement portlandzki zawiera w swoim składzie (zgodnie z danymi producenta) 89% masy klinkieru portlandzkiego, 4,5% masy wapienia w charakterze składnika drugorzędowego i 6,5% masy gipsu jako regulatora czasu wiązania, rzeczywisty udział wapienia w mieszankach C1-C6 przedstawiono w Tabl. 3.

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 [1], mieszanki C1 i C2 należą do cementów z grupy CEM II/A-LL, natomiast mieszanka C3 – do cementów z grupy CEM II/B-LL.

A simple estimate of the mineral composition of Portland cement can be obtained from the content of oxides CaO , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 in its composition, if one assumes that the four main minerals of cement (alite, belite, tricalcium aluminate and brownmillerite) occur in their pure form [48, 49]. Potential mineral composition of the cement CEM I used in the study, calculated based on its chemical composition (Table 1) using the Bogue equations [49], is: 55.72% C_3S , 17.63% C_2S , 7.81% C_3A and 6.64% C_4AF (by weight).

The following crystalline ingredients are detected in limestone: calcite, quartz, dolomite, illite and montmorillonite (Fig. 2b), which has also been reported by other authors [50-52].

2.3. CEMENT MIXTURES COMPOSITION

Table 2 presents the compositions of the cement-limestone mixtures used in the study. The share of limestone in the mixtures C1-C6 is 5%, 15%, 30%, 35%, 40% and 50% by weight of these mixtures. Taking into account that, according to the manufacturer's data, the Portland cement used in the experiment contains 89% (by weight) of Portland cement clinker, 4.0% (by weight) of limestone as a minor ingredient and 7% (by weight) of gypsum as a setting time regulator, the real share of limestone in mixtures C1-C6 is given in Table 3.

According to the requirements of the PN-EN 197-1:2012 standard [1], mixtures C1 and C2 belong to the cements of

Skład mieszanek C4-C6 nie spełnia wymagań normy PN-EN 197-5:2021 [17], która ogranicza zawartość wapienia w cementach wieloskładnikowych typu CEM II/C-M i CEM VI do 20% masy.

Table 2. Share of Portland cement and limestone in cement mixtures for testing

Tablica 2. Udział cementu portlandzkiego i wapienia w mieszankach cementowych do badań

Cement mixture Mieszanka cementowa	Content of components Udział składników [%]	
	CEM I ¹⁾	ML ²⁾
C0	100	–
C1	95	5
C2	85	15
C3	70	30
C4	65	35
C5	60	40
C6	50	50

¹⁾ Portland cement CEM I 42.5R / cement portlandzki CEM I 42,5R

²⁾ milled limestone / mielony wapień

3. WYNIKI BADAŃ MIESZANEK CEMENTOWYCH

3.1. CIEPŁO HYDRATAcji

Pomiary mikrokalorymetryczne przeprowadzono dla następujących zaczynów: zaczyn cementowy C0, zaczyny cementowo-wapienne C1 i C2 (odpowiadają cementom z grupy CEM II/A-LL zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1]) oraz C4 i C6 (cementy o wysokiej nienormowej zawartości kamienia wapiennego). Były to skrajne składy dla serii badanych cementów.

Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji zaczynów cementowych C0, C1, C2, C4 i C6 zestawiono na Rys. 3a, natomiast sumaryczną ilość wydzielonego ciepła tych zaczynów – na Rys. 3b.

Zgodnie z danymi literaturowymi [2, 47] na krzywej mikrokalorymetrycznej zaczynów C0, C1, C2, C4 i C6 wyróżnia się pięć okresów (etapów) hydratacji: etap I – początkowe intensywne wydzielanie ciepła (adsorpcja wody i powierzchniowe rozpuszczanie ziaren cementu); etap II – okres indukcji, podczas którego nie zachodzi wydzielanie ciepła, a woda będąca w kontakcie z hydratyzującym materiałem staje się roztworem

CEM II/A-LL group, while mixture C3 belongs to the cement type CEM II/B-LL. The composition of mixtures C4-C6 does not meet the requirements of the PN-EN 197-5:2021 standard [17], which limits the limestone content in multicomponent cements CEM II/C-M and CEM VI to 20% by weight.

Table 3. Real share of limestone in cement mixtures for testing corrected by the share of limestone in Portland cement in these mixtures

Tablica 3. Rzeczywisty udział wapienia w mieszankach cementowych do badań skorygowany o udział wapienia w cemencie portlandzkim w tych mieszankach

Cement mixture Mieszanka cementowa	Content of limestone Udział wapienia [%]
C0	4.0
C1	8.4
C2	18.0
C3	32.5
C4	37.3
C5	42.1
C6	51.8

3. TEST RESULTS OF CEMENT-LIMESTONE MIXTURES

3.1. HYDRATION HEAT

Microcalorimetric measurements were performed for the following cement pastes: paste C0 and cement-limestone pastes C1 and C2 (corresponding to cement type CEM II/A-LL according to PN-EN 197-1:2012 [1]) and C4 and C6 (cements with a high non-standard content of limestone); the extreme compositions in the series of the tested cements.

Heat evolution curves of cement pastes C0, C1, C2, C4 and C6 are presented in Fig. 3a, whereas cumulative heat of hydration curves are shown in Fig. 3b.

According to studies [2, 47] the microcalorimetric curves of cement pastes C0, C1, C2, C4 and C6 clearly demonstrate the typical five periods (stages) of hydration, that is: stage I – the initial intense heat release (water adsorption and surface dissolution of cement grains), stage II – the induction period, during which the heat is not released, and the water being in contact with the hydrating material becomes a supersaturated solution of hydration products, stage III – the acceleration period manifested by significant heat release due to the rapid crystallization of hydration products, stage IV – the deceleration period, that

przesyconym produktów hydratacji; etap III – przyspieszenie reakcji objawiające się znacznym wydzielaniem ciepła w związku z szybką krystalizacją produktów hydratacji; etap IV – spowolnienie reakcji, czyli transport materiału poprzez warstwy hydratów do wody zarobowej; etap V – powolna kontynuacja reakcji (powolny wzrost produktów hydratacji i stopniowe zanikanie składników cementu).

is, transport of material through the hydrate layers to the water and stage V – the period of slow continued reaction (slow growth of hydration products with gradual disappearance of cement components).

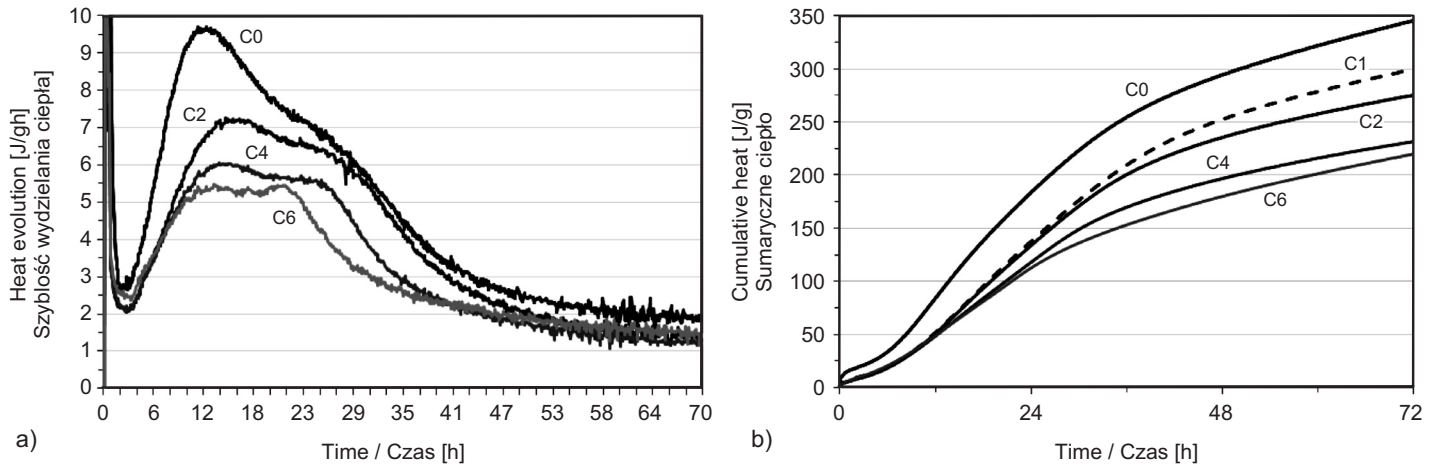


Fig. 3. Krzywe mikrokalorymetryczne zaczynu cementowego C0 i zaczynów cementowo-wapiennych C1, C2, C4 i C6 : a) szybkość wydzielania ciepła, b) ciepło całkowite

Rys. 3. Microcalorimetric curves of cement paste C0 and cement-limestone pastes C1, C2, C4 and C6: a) heat evolution, b) cumulative heat

Wartości sumarycznego ciepła hydratacji zaczynów C0, C1, C2, C4 i C6 po 24 godzinach, 41 godzinach i 72 godzinach hydratacji przedstawiono w Tabl. 3.

Cumulative heat values of pastes C0, C1, C2, C4 and C6 – after 24 hours, 41 hours and 72 hours of hydration – are given in Table 3.

Table 3. Properties of cement mixtures

Tablica 3. Właściwości mieszanek cementowych

Parameter Parametr	Cement mixture / Mieszanka cementowa						
	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Hydration heat [J/g], after specified period, hours: / Ciepło hydratacji [J/g], po upływie określonego czasu, godziny							
24	187	140	137	n.e. / n.b.	120	n.e. / n.b.	115
41	275	233	219		184		160
72	345	300	276		232		220
Standard consistency as w/c ratio [%] Konsystencja normowa wyrażona stosunkiem w/c	28.5	28.6	28.7	29.2	29.2	29.6	30.1
Initial setting time [min] Początek czasu wiązania	175	171	170	159	150	115	110
Compressive strength [MPa], after specified period, days: / Wytrzymałość na ściskanie [MPa], po upływie określonego czasu, dni:							
2	31.1	29.5	26.9	21.1	19.1	15.9	12.0
7	47.6	45.7	40.5	31.1	n.e. / n.b.	n.e. / n.b.	n.e. / n.b.
28	59.6	55.8	45.4	35.1	32.9	28.2	21.6
90	70.9	59.6	51.1	39.3	n.e. / n.b.	n.e. / n.b.	n.e. / n.b.
n.e. / n.b. – not established / nie badano							

3.2. KONSYSTENCJA NORMOWA I POCZĄTEK CZASU WIĄZANIA

Konsystencję normową (wyrażoną stosunkiem w/c , czyli procentowym udziałem wody w zaczynie) oraz początek czasu wiązania zaczynów cementowych zestawiono w Tabl. 3. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-3:2016-12 [45] badania początku czasu wiązania przeprowadzono wyłącznie na zaczynach o ustalonej wcześniej konsystencji normowej (wartości stosunków w/c dla każdego z zaczynów cementowych podano w Tabl. 3).

3.3. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie kontrolnej zaprawy cementowej C0 i zapraw cementowo-wapiennych C1-C6 zestawiono w Tabl. 3.

4. Dyskusja wyników badań

4.1. CIEPŁO HYDRATACJI

Wyniki badań mikrokalorymetrycznych zaczynów cementowych pokazują, że zastosowanie mielonego wapienia wpływa na kinetykę hydratacji cementu. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji (Rys. 3a) i sumaryczna ilość wydzielonego ciepła (Rys. 3b) maleją wraz z wprowadzeniem mielonego wapienia do składu badanych mieszanek cementowych. Zastosowanie mielonego wapienia powoduje zarówno obniżenie, jak i opóźnienie (większe lub mniejsze) wystąpienia maksimum głównego pików na krzywej szybkości wydzielania ciepła hydratacji (Rys. 3a).

Na krzywych szybkości wydzielania ciepła zaczynów cementowo-wapiennych C1, C2, C4 i C6 obserwuje się przesunięcie położenia głównego pików w kierunku dłuższego czasu i spadek jego wartości w porównaniu do zaczynu kontrolnego bez dodatku mielonego wapienia (Rys. 3a), co jest zgodne z wynikami badań [26]. Ten efekt termiczny wynika z hydratacji alitu i glinianu trójwapiennego [2, 3]. Największe przesunięcie tego pików (wydłużenie okresu indukcji) obserwuje się dla zaczynu C2 zawierającego w składzie 15% ML. Czas trwania okresu indukcji wynosi 55 minut dla zaczynu C0 i zwiększa się do 1 godziny i 5 minut dla zaczynu C2. Oznacza to, że maksimum głównego pików na krzywej szybkości wydzielania ciepła zaczynu C2 przesuwa się o około 10 minut względem zaczynu C0.

W przypadku zaczynów C4 i C6, zawierających odpowiednio 35% i 50% ML, główny pik na krzywej szybkości wydzielania ciepła zostaje przesunięty w kierunku krótszego czasu hydratacji względem zaczynu C2 (Rys. 3a); pojawia się on odpowiednio o około 20 minut i 25 minut wcześniej. Czas trwania okresu indukcji zaczynów C4 i C6 wynosi odpowiednio

3.2. STANDARD CONSISTENCY AND INITIAL SETTING TIME

Standard consistency (expressed as w/c ratio, i.e. the percentage of water in the paste) and the initial setting time of the cement pastes are presented in Table 3. In accordance with the PN-EN 196-3:2016-12 standard [45], the initial setting time tests were performed on cement pastes with predetermined standard consistency expressed as w/c ratio (values of the w/c ratios of all cement pastes are given in Table 3).

3.3. COMPRESSIVE STRENGTH

Results of compressive strength measurements of control cement mortar C0 and cement-limestone mortars C1-C6 are given in Table 3.

4. DISCUSSION OF THE RESULTS

4.1. HYDRATION HEAT

Microcalorimetric studies of cement pastes show that introduction of milled limestone into cement mixtures affects the kinetics of cement hydration. The evolution of hydration heat (Fig. 3a) and cumulative hydration heat (Fig. 3b) decreases with introduction of milled limestone into the mixtures. Addition of milled limestone both reduces and delays (to a greater or lesser extent) the occurrence of the maximum of the main peak on the heat evolution curve (Fig. 3a).

On the heat evolution curves of cement-limestone pastes C1, C2, C4 and C6, a shift of the main peak towards a longer time and a decrease in its intensity are observed, as compared to the peak noted for control cement paste without milled limestone (Fig. 3a). It is consistent with the research presented in [26]. This thermal effect is due to the hydration of alite and tricalcium aluminate [2, 3]. The greatest shift in the position of the peak (prolongation of the induction period) is observed for paste C2 containing 15% ML. Induction period is 55 minutes for paste C0 and increases to 1 hour and 5 minutes for paste C2. It means that the maximum of the main peak on the heat evolution curve of paste C2 is shifted right by about 10 minutes compared to paste C0.

In the case of pastes C4 and C6 containing 35% and 50% ML, respectively, the main peak on the heat evolution curve shifts towards a shorter hydration time compared to paste C0 (Fig. 3a); it appears about 20 minutes and 25 minutes earlier, respectively. The induction period of pastes C4 and C6 is shorter compared to that of paste C0 and equals 50 minutes and 45 minutes, respectively. This

50 minut i 45 minut, czyli jest krótszy niż dla zaczynu C0. Oznacza to, że proces hydratacji mieszanek C4 i C6 uległ przyspieszeniu w czasie. Tłumaczyć to należy przede wszystkim dużym udziałem wapienia w mieszankach C4 i C6; bardzo drobne ziarna wapienia stanowią dodatkowe „zarodki krystalizacji” produktów hydratacji, głównie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i C-S-H [21, 22, 26, 38, 53-55]. Wapień jest materiałem o bardzo dobrej mielności, dlatego lokuje się głównie w drobnych frakcjach wszystkich badanych mieszanek cementowo-popiołowych, przy czym najwięcej drobnych frakcji wapienia, czyli z założenia najwięcej dodatkowych „zarodków krystalizacji” znajduje się w mieszankach C4 i C6 (odpowiednio 35% i 50% mączki wapiennej o powierzchni Blaine’a wynoszącej $610 \text{ m}^2/\text{kg}$). Ponadto obecność wypełniacza wapiennego powoduje wyższe siły odpychania między ziarnami, indukując lepszą dyspersję i powodując zmniejszenie granicy plastyczności (ściananie), co zwiększa szybkość rozpuszczania bezwodnych faz klinkieru portlandzkiego [56]. Według Grzeszczyk i Jankowskiej-Renkas [55], obecność wapienia aktywuje hydratację alitu i być może belitu.

Z kolei wyniki badań Livesey [57] wskazują, że na szybkość procesu hydratacji mieszanki cementowo-wapiennej wpływa również uziarnienie cementu, zwłaszcza udział ziaren poniżej $5 \mu\text{m}$. Szybkość wydzielania ciepła hydratacji zaczynu cementowo-wapiennego rośnie wraz ze wzrostem udziału drobnych frakcji ziarnowych cementu w składzie mieszanki. Udział ziaren poniżej $5 \mu\text{m}$ w cemencie CEM I i mielonym wapieniu ML, które zastosowano do przygotowania mieszanek C1, C2, C4 i C6, wynosi odpowiednio około 10% i 55% (Rys. 1a i 1b). Ponieważ udział ziaren poniżej $5 \mu\text{m}$ w cemencie CEM I jest 5-krotnie mniejszy, można sądzić, że przyspieszenie hydratacji zaczynów C4 i C6 wynika z wysokiego udziału i dużej miąższości wapienia w tych mieszankach.

Należy zauważyć, że na krzywej szybkości wydzielania ciepła zaczynów C4 i C6 widoczny jest wyraźny trzeci pik w postaci garbu: dla zaczynu C4 – pomiędzy 21 a 41 godziną, a dla zaczynu C6 – pomiędzy 17 i 35 godziną (Rys. 3a). W przypadku zaczynu C6 garb ten jest znacznie bardziej wyraźny. Choć wapień jest uważany za dodatek obojętny, niektóre prace [26, 50, 58, 59] dowodzą, że nie jest on całkowicie obojętny, a podczas procesu hydratacji cementu powstają dodatkowe produkty w wyniku reakcji CaCO_3 i fazy glinianowej C_3A z klinkieru portlandzkiego; zwłaszcza przy dużej dyspersji ziaren wapienia, co ma miejsce w przypadku wapienia zastosowanego do badań. Kolejny wyraźny pik na krzywych szybkości wydzielania ciepła zaczynów C4 i C6 przypisuje się powstawaniu uwodnionego karboglinianu wapnia $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ [26, 27, 37, 60-62]. W przypadku zaczynu C6 pierwsze maksimum pojawia się po około 13 godzinach, natomiast drugie

means that the hydration process of mixtures C4 and C6 is accelerated. This should be explained primarily by the high proportion of limestone in the mixtures C4 and C6; very fine limestone grains act as additional “nuclei for crystallisation” of hydration products, mainly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H [21, 22, 26, 38, 53-55]. Limestone is a material with very good grindability; therefore, it is located mainly in the fine fractions of all tested cement-limestone mixtures, and the largest share of fine fractions of limestone, i.e., the largest number of additional “seeds of crystallization” is found in mixtures C4 and C6 (35% and 50% by weight of limestone powder with a Blaine surface area of $610 \text{ m}^2/\text{kg}$, respectively). The limestone filler also causes stronger repulsive forces between grains, inducing better dispersion and causing a reduction in yield strength (shearing), which increases the rate of dissolution of the anhydrous phases of Portland cement clinker [56]. Grzeszczyk and Jankowska-Renkas [55] noted that the presence of limestone activates alite hydration and, possibly, also belite hydration.

Results of Livesey’s research [57] indicate that the hydration speed of cement-limestone mixtures is also influenced by the size of cement grains, especially the proportion of grains below $5 \mu\text{m}$. Rate of heat evolution with the time of hydration of cement-limestone pastes increases with an increase in the proportion of fine grain fractions in the cement used. Content of grains below $5 \mu\text{m}$ in the cement CEM I and milled limestone ML used in the experiment is about 10% and 55%, respectively (Fig. 1a and 1b, respectively). Due to the fact that content of grains below $5 \mu\text{m}$ in cement CEM I is about 5 times lower than in milled limestone ML, it can be assumed that the acceleration of hydration of pastes C4 and C6 results from the high proportion and high fineness of ML.

It should be noted that a distinct third hump peak is visible on the heat evolution curves of pastes C4 and C6: for paste C4 – between 21 and 41 hours of hydration, for paste C6 – between 17 and 35 hours of hydration (Fig. 3a). This third hump is more visible in the case of paste C6. Although limestone is considered an inert additive, there is evidence [26, 50, 58, 59] that limestone is not completely

inert and during the hydration process, additional products are formed by the reaction of CaCO_3 and the aluminate phase C_3A included in Portland cement clinker; especially with high dispersion of limestone grains, as in the case of limestone used in the experiment. The origin of the subsequent peak has been attributed to formation of calcium carboaluminate hydrate $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ [26, 27, 37, 60-62]. In the case of paste C6, the first maxi-

maksimum (bardziej wyraźne w porównaniu do zaczynu C4) – po około 21 godzinach.

Jak pokazano w Tabl. 3, całkowite ciepło hydratacji zaczynów cementowo-wapiennych C1, C2, C4 i C6 jest niższe od ciepła hydratacji kontrolnego zaczynu cementowego C0 w analizowanym okresie czasu. W porównaniu z zaczynem C0 ciepło zaczynu C1 (5% masy wapienia) maleje o 25% po 24 godz. o 15% po 41 godz. i o 13% po 72 godz. W przypadku zaczynu C2 spadki ilości wydzielonego ciepła wynoszą 27% po 24 godz. oraz po 20% zarówno po 41 godz., jak i po 72 godz. Najniższą ilością wydzielonego ciepła charakteryzuje się zaczyn C6, zawierający najwięcej wapienia (jego udział wynosi 50% masy) – ciepło hydratacji maleje o 39% po 24 godz., o 42% po 41 godz. i o 36% po 72 godz. Di Salvo Barsi i in. [39] wykazali, że zaczyn cementowy zawierający 10% i 20% masy wapienia ma większe ciepło hydratacji w porównaniu z zaczynem z cementu portlandzkiego, natomiast 30% dodatek wapienia powoduje stosunkowo niewielki spadek ciepła. Co ważne, w tamtym przypadku cement i wapień były wspólnie mielone w młynie do założonej powierzchni właściwej wg Blaine'a, natomiast analizowane mieszanki C1, C2, C4 i C6 otrzymano wyłącznie w wyniku wymieszania składników, a w przypadku mieszanek C4 i C6 udział wapienia wzrasta odpowiednio do 35% i 50% masy, co może być powodem tak znacznego spadku sumarycznego ciepła hydratacji. Ilość ciepła wydzielanego hydratacji zależy od udziału i rozdrobnienia wapienia w mieszance cementowo-wapiennej. Według Lothenbach i in. [26] wraz z upływem czasu przyrost ilości wydzielonego ciepła hydratacji mieszanek cementowych z dodatkiem wapienia jest mniejszy niż dla mieszanek bez wapienia, a różnica jest tym większa, im większy jest udział wapienia w mieszance (efekt rozcieńczenia składnika cementowego/klinkieru portlandzkiego w mieszance).

4.2. KONSYSTENCJA NORMOWA I POCZĄTEK CZASU WIĄZANIA

Dane zamieszczone w Tabl. 3 pokazują, że wprowadzenie mielonego wapienia wpływa na ilość wody niezbędnej do otrzymania konsystencji normowej zaczynu cementowego. Wraz ze wzrostem zawartości mielonego wapienia maleje wartość stosunku w/c zaczynu cementowo-wapiennego. W przypadku zaczynów C1 i C2, zawierających odpowiednio 5% i 15% masy wapienia, wartość stosunku w/c rośnie nieznacznie w stosunku do wartości stosunku w/c zaczynu C0; różnica nie przekracza 1%. W przypadku zaczynów C3-C6, zawierających odpowiednio 30%, 35%, 40% i 50% masy wapienia, wzrost wartości stosunku w/c w porównaniu do zaczynu C0 jest znaczący i wynosi kolejno: 1,3%, 1,8%, 2,6% i 3,1%. Wzrost ilości wody koniecznej do uzyskania zaczynów

mum appears after about 13 hours, while the second maximum (more distinct compared to that of paste C4) appears after about 21 hours.

As shown in Table 3, the cumulative hydration heat of cement-limestone pastes C1, C2, C4 and C6 is lower than that of control cement paste C0 in the analysed period of hydration. In relation to paste C0, the hydration heat of paste C1 (5% by weight of limestone) decreases by 25% after 24 hours, 15% after 41 hours and 13% after 72 hours. For paste C2 the decrease in hydration heat is: 27% after 24 hours and 20% after both 41 and 72 hours. Cement paste C6 with the highest limestone content (50% by weight of limestone) represents the lowest evolution of hydration heat among the cement-limestone mixtures studied; decrease in hydration heat is 39% after 24 hours, 42% after 41 hours and 36% after 72 hours. Di Salvo Barsi et al. [39] showed that the cumulative hydration heat of cement paste containing 10% and 20% by weight of limestone is higher than that corresponding to Portland cement paste, and it is slightly lower for 30% replacement. Importantly, in that case, the cement and limestone were ground together in a mill to the assumed Blaine surface area, while the analysed mixtures C1, C2, C4, and C6 were obtained only as a result of mixing the components and the share of limestone in the mixtures C4 and C6 increases to 35% and 50% by weight, respectively, which may result in the observed decrease in the cumulative hydration heat. The amount of hydration heat released depends on the share and granulation of limestone in the cement-limestone mixtures. Lothenbach et al. [26] show that over time, the increase in the amount of released hydration heat of cement-limestone mixtures is smaller compared to mixtures without limestone, and the greater share of limestone in the mixture, the greater difference is observed (the dilution effect of cement component/Portland cement clinker in the mixture).

4.2. STANDARD CONSISTENCY AND INITIAL SETTING TIME

Results in Table 3 show that as the content of the milled limestone increases, the value of the w/c ratio of the cement-limestone pastes decreases. In the case of pastes C1 and C2, which contain 5% and 15% limestone weight, respectively, the value of w/c ratio decreases slightly in relation to the value of w/c ratio of paste C0; the difference does not exceed 1%. In the case of pastes C3-C6, containing 30%, 35%, 40% and 50% by weight of limestone, the increase in w/c ratio compared to paste C0 is greater and amounts to: 1.3%, 1.8%, 2.6% and 3.1%, respectively.

cementowo-wapiennych C5 i C6 o konsystencji normowej można tłumaczyć obecnością większej ilości ziaren wapienia mniejszych niż ziarna cementu w mieszankach C5 i C6. Jest to zgodne z wynikami badań przedstawionymi w innych publikacjach [9, 20, 41, 64]. Inaczej mówiąc, większe rozwinięcie powierzchni właściwej powoduje, że mieszanki C5 i C6 wykazują większą wodożądność [20, 64].

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 196-3:2016-12 [45] badania początku czasu wiązania przeprowadzono na zaczynach o ustalonej wcześniej konsystencji normowej (wartości stosunków w/c zaczynów cementowych – Tabl. 3). Wprowadzenie mielonego wapienia powoduje skrócenie początku czasu wiązania zaczynu cementowego; skrócenie początku czasu wiązania jest tym większe, im większy jest udział mielonego wapienia w zaczynie (Tabl. 3). Według autorów [65, 66] początek czasu wiązania zaczynu cementowego zawierającego mniej niż 5% wapienia opóźnia się, natomiast przy większym udziale wapienia następuje jego przyspieszenie. Zaczyn normowy C0 (udział wapienia wynosi 5%) zaczyna wiązać po upływie 175 minut. W przypadku zaczynów normowych C1 i C2 (rzeczywisty udział wapienia odpowiednio 8,4% i 18%) początek czasu wiązania wynosi odpowiednio 171 i 170 minut i jest odpowiednio o 4 i 5 minut szybszy niż zaczynu C0. Zaczyny normowe C3-C6 (rzeczywisty udział wapienia odpowiednio 32,5%, 37,3%, 42,1% i 51,8%) zaczynają wiązać znacznie szybciej niż zaczyn normowy C0, odpowiednio po 159 minutach, 150 minutach, 115 minutach i 110 minutach.

Przyspieszenie początku czasu wiązania zaczynów C3-C6, zwłaszcza zaczynów C5 i C6, można tłumaczyć tym, że drobne ziarna wapienia (jest to mielony wapień o powierzchni właściwej Blaine'a wynoszącej $610 \text{ m}^2/\text{kg}$ – Tabl. 1) stanowią miejsca ułatwionej krystalizacji dla produktów hydratacji cementu [58, 67-68]; reakcja hydratacji C_3S i C_3A we wczesnych stadiach hydratacji mieszanek C3-C6 jest przyspieszona [25, 69]. Prawdopodobnie w mieszankach C3-C6 (nie przeprowadzono analizy składu fazowego mieszanek C3-C6 metodą XRD) powstają takie produkty hydratacji jak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H) [70] oraz uwodnione karbogliniany wapnia ($C_3A \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) w wyniku reakcji pomiędzy CaCO_3 i C_3A z klinkieru portlandzkiego [26, 37, 61, 62, 71], zachowując ettringit [27].

Wyraźne skrócenie początku czasu wiązania mieszanek C5 i C6 (przyspieszenie hydratacji we wczesnym etapie) wynika z wysokiego udziału wapienia w tych mieszankach, odpowiednio 40% i 50% masy – istnieje więcej dodatkowych miejsc zarodkowania dla produktów hydratacji faz mineralnych cementu, głównie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i C-S-H [13, 23, 25, 58, 67, 68]. Biorąc to pod uwagę, mieszanki C5 i C6 charakteryzują się

Increase in the water demand for pastes C5 and C6 may be explained by the presence of greater amount of limestone grains smaller than cement grains. This is consistent with the results of studies presented in other publications [9, 20, 41, 64]. In other words, greater specific surface development causes mixtures C5 and C6 to display higher water demand [20, 64].

According to the PN-EN 196-3:2016-12 standard [45], the initial setting time tests were performed on cement pastes with predetermined standard consistency (values of the w/c ratios of all cement pastes – Table 3). Addition of milled limestone decreases the initial setting time of the cement pastes; the higher the content of limestone, the shorter the initial setting time (Table 3). According to the authors [65, 66], the initial setting time of cements containing less than 5% limestone increases, while for higher amounts of limestone the initial setting time decreases. The standard cement paste C0 (5% by weight of limestone) starts to set after 175 minutes. For standard pastes C1 and C2 (the real content of limestone is 8.4% and 18%, respectively) the initial setting times are 171 and 170 minutes, respectively; they are shorter by 4 and 5 minutes compared to that of C0. Standard pastes C3-C6 (the real share of limestone is 32.5%, 37.3%, 42.1% and 51.8%, respectively) begin to set much earlier compared to standard paste C0, respectively, after 159 minutes, 150 minutes, 115 minutes and 110 minutes.

This considerable decrease in the initial setting time of pastes C3-C6, especially that of pastes C5 and C6, can be explained by the fact that fine limestone grains (its Blaine surface area is $610 \text{ m}^2/\text{kg}$ – Table 1) are the additional nucleation sites for the precipitation of the hydration products [58, 67-68]; the hydration reactions of C_3S and C_3A in mixtures C3-C6 are accelerated during the early ageing stages [25, 69]. It is probable that hydration products such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, calcium silicate hydrates (C-S-H) [70] and calcium carboaluminate hydrate ($C_3A \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) are formed in mixtures C3-C6 [26, 37, 61, 62, 71] as a result of the reaction between CaCO_3 and C_3A from Portland clinker, preserving ettringite [27]; however, XRD analysis of the phase composition of mixtures C3-C6 was not carried out.

The significant reduction in the initial setting time of mixtures C5 and C6 (acceleration of their hydration in the early stage) results from the high content of limestone in these mixtures, 40% and 50% by weight (respectively) – there are more additional nucleation sites for the precipitation of hydration products, mainly $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H [13, 23, 25, 58, 67, 68]. Therefore, with that in mind,

większym stopniem przereagowania alitu C_3S w krótszym czasie, co pozwala na szybsze uwodnienie wewnętrznej części nieuwodnionych ziaren cementu w zaczynach C5 i C6 (otoczka produktów hydratacji narasta do wnętrza ziaren cementu).

4.3. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie kontrolnej zaprawy cementowej C0 i zapraw cementowo-wapiennych C1-C6 zestawiono w Tabl. 3. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy C0 wynosi 30,7 MPa, 47,6 MPa, 59,6 MPa i 70,9 MPa odpowiednio po 2 dniach, 7 dniach, 28 dniach i 90 dniach. Po każdym badanym okresie wytrzymałość na ściskanie zapraw C1-C6 jest niższa niż wytrzymałość na ściskanie zaprawy C0, ale spadek wytrzymałości jest tym większy, im większy jest udział wapienia w zaprawie.

Jak pokazano w Tabl. 3, po 2 dniach i 7 dniach wytrzymałość na ściskanie zaprawy C1 (5% masy wapienia) wynosi odpowiednio 29,5 MPa i 45,7 MPa, czyli jest o około 4% niższa niż wytrzymałość zaprawy C0. Natomiast po 28 dniach i 90 dniach wytrzymałość zaprawy C1 wynosi odpowiednio 56,8 MPa i 67,1 MPa, a różnica wynosi około 5%. Oznacza to, że spadek wytrzymałości zaprawy C1, która zawiera 5% mielonego wapienia, wynika z tzw. efektu rozcieńczenia składnika cementowego w mieszance. Jest to zgodne z wynikami Lin, Hen i Černý'ego [29], według których zastąpienie do 10% masy cementu portlandzkiego przez wapień nie wpływa negatywnie na wytrzymałość zaprawy cementowej.

Wytrzymałość zaprawy C2 (15% wapienia) wynosi 26,9 MPa po 2 dniach, 40,5 MPa po 7 dniach, 45,4 MPa po 28 dniach i 51,1 MPa po 90 dniach, a zatem spadek wytrzymałości tej zaprawy względem zaprawy C0 wynosi odpowiednio 12%, 15%, 20% i 22%. Jak twierdzą Lin, Hen i Černý [29], zastąpienie powyżej 10% masy składnika cementowego przez wapień zmniejsza dostępność produktów hydratacji faz (minerałów) klinkieru do wypełnienia porów w mikrostrukturze zaprawy cementowej.

Należy zauważyć, że zaprawy C5 i C6 wykazują znacząco mniejsze przyrosty wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z zaprawą C0 (Tabl. 3). Udział wapienia w zaprawach C5 i C6 wynosi odpowiednio 40% i 50% masy (Tabl. 2), co oznacza, że proces hydratacji składnika cementowego ma niewielki wpływ na wytrzymałość zapraw C5 i C6. Wytrzymałość zaprawy C5 wzrasta do 14,6 MPa po 2 dniach, 15,4 MPa po 7 dniach i 28,2 MPa po 28 dniach. W tym samym czasie wytrzymałość zaprawy C6 osiąga niższe wartości, odpowiednio 12,0 MPa, 13,1 MPa i 19,6 MPa.

Spadek zawartości składnika cementowego kolejno w mieszankach cementowo-wapiennych C1-C6 powoduje zmniejszenie udziału produktów hydratacji klinkieru portlandzkiego,

mixtures C5 and C6 are characterised by a higher degree of hydration of C_3S in a shorter time, allowing the inner part of unhydrated cement particles in pastes C5 and C6 to hydrate sooner (hydration sheath grows inside the cement grains).

4.3. COMPRESSIVE STRENGTH

Results of compressive strength measurements of control cement mortar C0 and cement-limestone mortars C1-C6 are given in Table 3. Compressive strength of mortar C0 is 30.7 MPa, 47.6 MPa, 59.6 MPa and 70.9 MPa after 2 days, 7 days, 28 days and 90 days, respectively. Compressive strength of mortars C1-C6 is lower compared to that of mortar C0 after each of the periods studied; the greater the proportion of limestone in the mortar, the greater the decrease in compressive strength of cement-limestone mortar.

As shown in Table 3, after 2 days and 7 days the compressive strengths of mortar C1 (5% by weight of limestone) are 29.5 MPa and 45.7 MPa, respectively, that is, they are about 4% lower compared to those of mortar C0. After 28 days and 90 days, the strength of mortar C1 is 56.8 MPa and 67.1 MPa, respectively, and the difference is about 5%. This means that the decrease in the strength of mortar C1, which contains 5% of milled limestone by weight, is the result of the dilution effect of the Portland cement component in the mixture. It is consistent with the findings of Ling, Hen and Černý [29] that replacement of Portland cement with 10% of limestone by weight does not have negative influence on the strength of cement mortar.

Strength of mortar C2 (15% limestone) is 26.9 MPa after 2 days, 40.5 MPa after 7 days, 45.4 MPa after 28 days and 51.1 MPa after 90 days (Table 3). Therefore, decrease in the strength of this mortar compared to mortar C0 is 12%, 15%, 20% and 22%, respectively. According to Ling, Hen and Černý [29], replacement of Portland cement with 10% of limestone by weight reduces the availability of hydration products from the clinker phases (minerals) that may fill the pores in the microstructure of the cement mortar.

It should be noted that, compared to mortar C0, mortars C5 and C6 show a significant reduction in the increase in their compressive strength (Table 3). Content of limestone in mortars C5 and C6 is 40% and 50% by weight (Table 2), which means that the hydration process of the Portland cement component has a small impact on the strength of these mortars. Strength of mortar C5 increases to 14.6 MPa after 2 days, 15.4 MPa after 7 days and 28.2 MPa after 28 days. After the same periods, the strength of mortar C6 reaches lower values: 12.0 MPa, 13.1 MPa and 19.6 MPa, respectively.

co niekorzystnie wpływa na przyrost wytrzymałości na ściskanie tych mieszanek w czasie. Jak twierdzą Tsivilis i in. [72], wpływ efektu rozcieńczenia składnika cementowego w mieszankach cementowo-wapiennych jest większy niż efekt wypełnienia (uszczelnienia) mikrostruktury przez drobne ziarna mielonego wapienia, jeżeli poziom zastąpienia cementu portlandzkiego jest większy niż 5% masy. Tymczasem mieszanki C3-C6 charakteryzował rzeczywisty udział wapienia powyżej 30% masy mieszanki, zaś mieszanki C5 i C6 – odpowiednio 42,1% i 51,8% masy. Poniżej 5% udziału wapienia wpływ efektu rozcieńczenia jest zminimalizowany; dotyczy to mieszanki C1 (rzeczywisty udział wapienia wynosił 8,4% masy). Według Kenai i in. [73], chociaż rozcieńczenie składnika cementowego wpływa na wytrzymałość na ściskanie mieszanek cementowo-wapiennych po każdym okresie, to wpływ ten obserwuje się głównie po 3 dniach (miało to miejsce w szczególności w przypadku badanych mieszanek C5 i C6); przed upływem 3 dni część efektu rozcieńczenia jest kompensowana przez heterogeniczny efekt zarodkowania ziaren wapienia. Wpływ efektu reaktywności wapienia na wytrzymałość na ściskanie jest możliwy w przypadku mieszanki C1.

Jak pokazano w Tabl. 3, po 2 dniach spadek wytrzymałości zapraw C5 i C6 względem zaprawy C0 jest blisko 2-krotny, natomiast po 28 dniach 2,5-krotny (zaprawa C5), a nawet 3-krotny (zaprawa C6). Rozwój wytrzymałości tych zapraw w czasie jest zahamowany, ponieważ: a) udział wapienia w mieszankach C5 i C6 jest znaczący, odpowiednio 40% i 50% masy oraz b) produktem hydratacji wapienia jest głównie wodorotlenek wapnia. Zatem w zaprawach C5 i C6 powstaje mniej produktów hydratacji wymaganych do wypełnienia porów kapilarnych i żelowych (mniej C-S-H z hydratacji alitu i belitu), co skutkuje mikrostrukturą o mniejszej gęstości w tych zaprawach [2, 3].

Zagadnienie korelacji pomiędzy ciepłem hydratacji a wytrzymałością na ściskanie cementu jest często analizowane w publikacjach dotyczących chemii cementu, na przykład w pracach [2, 3, 74]. Zasadniczo dla wytrzymałości na ściskanie po 1 i 2 dniach istnieje zależność pomiędzy ciepłem hydratacji a wytrzymałością na ściskanie cementu, tzn. im wyższe ciepło hydratacji, tym większy stopień przereagowania układu i tym większa ilość produktów hydratacji determinująca wytrzymałość na ściskanie cementu. Jednakże nie zawsze ta korelacja jest zachowana, bowiem zależy ona m.in. od: a) składu mineralnego klinkieru portlandzkiego, który jest podstawowym składnikiem cementu zgodnie z normą PN-EN 197-1:2012 [1] i b) obecności tzw. nieklinkierowych składników w cemencie i ich reaktywności, co wpływa na mikrostrukturę i jej porowatość. Wapień jest dodatkiem obojętnym z uwagi na jego funkcję w procesie twardnienia cementu [75]. Właściwości

The successive decrease in the content of the cement component in the cement-limestone mixtures C1-C6 causes a decrease in the share of hydration products of Portland cement clinker and, consequently, adversely affects the increase in compressive strength of these mixes over time. According to Tsivilis et al. [72], the dilution effect of cement component in cement-limestone mixtures masks the effect of filling (packing) the microstructure with finer grains of limestone when the level of replacement of Portland cement clinker is greater than 5% by weight. Mixtures C3-C6 displayed real content of limestone above 30% by weight of the mixture; for mixture C5 and C6 it was 42.1% and 51.8% by weight, respectively. Below 5% of limestone, the dilution effect is minimised; this applies to the mixture C1 (the real content of limestone is 8.4% by weight of the mixture). Kenai et al. [73] showed that although dilution influences the compressive strength of cement-limestone mixtures after each period, it is mainly observed after 3 days (which was particularly the case for mixtures C5 and C6); before 3 days, part of the dilution effect is compensated by the heterogeneous nucleation effect of limestone grains. The influence of limestone reactivity on the compressive strength is possible for mixture C1.

As shown in Table 3, after 2 days the strength of mortars C5 and C6 decreases almost by a factor of 2 compared to mortar C0, while after 28 days the factor reaches 2.5 (mortar C5) and even 3 (mortar C6). Compressive strength development of these mortars with time is inhibited, because: a) the proportion of limestone in mixtures C5 and C6 is significant, 40% and 50% by weight, respectively, and b) the main product of limestone hydration is calcium hydroxide. Thus, less hydration products which may fill the capillary and gel pores (less C-S-H from alite and belite hydration) are produced in mortars C5 and C6, resulting in a microstructure with lower density in these mortars [2, 3].

The issue of correlation between hydration heat and compressive strength of cement is often analysed in publications on cement chemistry, for example in papers [2, 3, 74]. In principle, for compressive strength after 1 and 2 days, there is a relationship between hydration heat and the compressive strength of cement, i.e., the higher the hydration heat, the greater the reaction degree of the system, and the greater the amount of hydration products determining the compressive strength of cement. However, this relationship is not always true, as it depends, among others, on: a) mineral composition of Portland cement clinker, which is the main component of cement according

cementu portlandzkiego wapiennego zależą przede wszystkim od ilości wapienia w składzie cementu, składu chemicznego i mineralnego klinkieru portlandzkiego oraz stopnia rozmielenia wapienia i cementu (ich powierzchni właściwej według Blaine'a) [41, 65, 76]. Zwiększenie szczelności mikrostruktury zaprawy wykonanej z cementu zawierającego wapien jest związane z oddziaływaniem chemicznym zdyspergowanego CaCO_3 względem uwodnionych glinianów zawartych w klinkierze portlandzkim. Produktem reakcji jest uwodniony karboglinian wapnia ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$), który doszczelnia mikrostrukturę zaprawy cementowej. Należy jednak zaznaczyć, że reakcja uwodnionych glinianów z CaCO_3 przebiega z niewielką szybkością i udział $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ w rozwoju wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej jest niewielki [13, 41, 60, 77, 78]. Stąd tak niska wytrzymałość na ściskanie mieszanek cementowych C5 i C6 (odpowiednio 40% i 50% wapienia) po każdym badanym okresie.

Wprowadzenie do cementu mielonego wapienia w ilości 5% i 15% masy pozwala otrzymać odpowiednio cement portlandzki CEM I (mieszanka C1 – wapien jako składnik drugorzędny cementu) i cement portlandzki wapienny CEM II/A-LL (mieszanka C2 – wapien jako drugi nieklinkierowy składnik cementu) o klasie wytrzymałości 42,5R. Przy 30% i 35% dodatku mielonego wapienia (odpowiednio mieszanki C3 i C4) uzyskuje się cement portlandzki wapienny CEM II/B-LL o klasie wytrzymałości 32,5R. Mieszanki C5 i C6 nie spełniają wymogów normy PN-EN 197-1:2012 [1] odnośnie klasy wytrzymałości dla cementów powszechnego użytku.

5. WNIOSKI

Przedstawione powyżej wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Ciepło hydratacji wszystkich badanych mieszanek cementowo-wapiennych, oznaczone za pomocą mikrokalorymetru różnicowego nieizotermiczno-nieadiabatyicznego skonstruowanego w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, maleje wraz ze wzrostem udziału mielonego wapienia – od wartości po 72 godzinach równej 345 J/g dla zaczynu z cementu portlandzkiego do nawet 220 J/g dla zaczynu zawierającego 50% wapienia.
2. Wraz ze wzrostem zawartości mielonego wapienia wzrasta wartość stosunku w/c niezbędnego do uzyskania konsystencji normowej zaczynu cementowo-wapiennego. Największy wzrost ilości wody wykazuje normowy zaczyn zawierający 40% i 50% wapienia, co można tłumaczyć lepszym rozkładem ziarnowym związanym z obecnością większej ilości ziaren wapienia mniejszych niż ziarna cementu.

to PN-EN 197-1:2012 [1] and b) presence of the so-called non-clinker components in cement and their reactivity, which, in consequence, influences the microstructure and its porosity. Limestone is an inert material due to its role in the cement hardening process [75]. Properties of a Portland limestone cement depend mainly on the amount of limestone in the cement composition, the chemical and mineral composition of the Portland clinker, and the degree of grinding of limestone and cement (their Blaine's surface area) [41, 65, 76]. Increasing the tightness of a cement mortar microstructure containing limestone is related to the chemical interaction of the dispersed CaCO_3 with the hydrated aluminates of the Portland cement clinker. Calcium carboaluminate hydrate ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$) is a product of this reaction; it seals the microstructure of cement mortar. However, it should be pointed out that the reaction of hydrated aluminates with CaCO_3 is slow and the contribution of $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ to the development of the compressive strength of cement mortar is inconsiderable [13, 41, 60, 77, 78]. The high content of limestone in mixtures C5 and C6 (40% and 50% by weight of limestone, respectively) results in low compressive strength after each tested period.

Addition of 5% and 15% of milled limestone by weight provides Portland cement CEM I (mixture C1 – limestone as a minor additional component) and Portland-limestone cement CEM II/A-LL (mixture C2 – limestone as the main non-clinker component) of strength class 42.5R. Addition of 30% and 35% milled limestone (mixture C3 and C4, respectively) can produce Portland-limestone cement CEM II/B-LL of strength class of 32.5R. Mixtures C5 and C6 do not meet the requirements of the standard PN-EN 197-1:2012 [1] specified for the strength class of common cements.

5. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn based on the results presented above:

1. Hydration heat determined using a differential microcalorimeter (nonisothermic-nonadiabatic microcalorimeter constructed at the Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences in Warsaw) for all the cement-limestone mixtures studied decreases with an increase in the limestone content – from 345 J/g (after 72 hours) for the Portland cement paste to as low as 220 J/g for the cement paste containing 50% limestone.
2. As the content of milled limestone increases, the value of the w/c ratio for the standard consistency of all the

3. Dodatek mielonego wapienia skraca czas, po upływie którego zaczyn cementowy zaczyna wiązać. Im większy udział wapienia, tym szybszy początek czasu wiązania badanych zaczynów cementowo-wapiennych.
4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem mielonego wapienia jest niższa niż wytrzymałość na ściskanie kontrolnej zaprawy cementowej bez dodatku po każdym badanym okresie.
5. Spadek wytrzymałości na ściskanie jest tym większy, im większy jest udział wapienia w zaprawie cementowej; następuje zahamowanie procesu hydratacji alitu i belitu, czego rezultatem jest mniejsza ilość uwodnionych krzemianów wapnia.
6. Stosując dodatek wapienia w ilości 5% i 15% można uzyskać odpowiednio cement portlandzki CEM I i cement portlandzki wapienny CEM II/A-LL, w obu przypadkach o klasie wytrzymałości 42,5R. Natomiast przy dodatku 30% i 35% wapienia można uzyskać cement portlandzki wapienny CEM II/B-LL o klasie wytrzymałości 32,5R.
7. Mieszanki cementowo-wapienne zawierające 40% i 50% mielonego wapienia nie spełniają wymogów normy PN-EN 197-1:2012 [1] odnośnie klasy wytrzymałości.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] PN-EN 197-1:2012. Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
- [2] *Taylor H.F.W.*: Cement chemistry. Thomas Telford, London, 1997
- [3] *Kurdowski W.*: Chemia cementu i betonu. Springer, Warszawa, 2010
- [4] *Andrew R., Peters G.P.*: The Global Carbon Project's fossil CO₂ emissions dataset: 2021 release. CICERO Center for International Climate Research, Oslo, 2021
- [5] *Bjegovic D., Strimer N., Serdar M.*: Ecological aspects of concrete production. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona, 2010, 1483-1492
- [6] *Müller C.*: Środowiskowe i techniczne aspekty stosowania cementów mieszanych w betonach. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **5**, 3, 2006, 43-72
- [7] *Tkaczewska E.*: The possibility of use of mixture of siliceous and calcareous fly ash for production of Portland-composite cement type CEM II/B-M (V-W) 52.5. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **19**, 4, 2020, 267-282, DOI: 10.7409/rabdim.020.017
- [8] *Synowiec K.*: The influence of fly ash type on properties of cements composites. Engineering Transactions, **63**, 2, 2015, 191-201
- studied cement-limestone pastes increases. The greatest increase in the water demand for pastes containing 40% and 50% limestone may be explained by better grain size distribution associated with the presence of a greater amount of limestone grains smaller than cement grains.
3. Addition of milled limestone shortens the time after which the cement paste begins to set. The higher the amount of limestone, the shorter the initial setting time of the cement-limestone mixtures studied.
4. Compressive strength of mortars containing milled limestone is lower than that of control cement mortar without milled limestone after each of the periods studied.
5. The greater the proportion of limestone in the mortar, the greater the decrease in compressive strength of cement-limestone mortar; the hydration of alite and belite is inhibited, resulting in a lower amount of calcium silicate hydrates.
6. Addition of 5% and 15% milled limestone provides Portland cement CEM I and Portland-limestone cement CEM II/A-LL, respectively, of strength class 42.5R. Addition of 30 and 35% milled limestone may produce Portland-limestone cement CEM II/B-LL of strength class of 32.5R.
7. Mixtures containing 40% and 50% milled limestone do not meet the requirements of PN-EN 197-1:2012 [1] specified for any strength class.
- [9] *Giergiczyński Z.*: Popioły lotne – dodatek mineralny w produkcji cementu i betonu. Materiały Budowlane, **2**, 1998, 59-61
- [10] *Giergiczyński Z., Piechówka M.*: Wapień głównym składnikiem cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B-M. Budownictwo Technologiczne Architektura, **2**, 2011, 72-76
- [11] *Ali A.H., Kandeel A.M., Ouda A.S.*: Hydration characteristics of limestone filled cement pastes. Chemistry and Materials Research, **5**, 2013, 68-73
- [12] *Aqel M., Panesar D.K.*: Physical and chemical effects of limestone filler on the hydration of steam cured cement paste and mortar. Revista ALCONPAT, **10**, 2, 2020, 191-205, DOI: 10.21041/ra.v10i2.481
- [13] *Dhandapani Y., Santhanam M., Kaladharan G., Ramanathan S.*: Towards ternary binders involving limestone additions – A review. Cement and Concrete Research, **143**, 2021, ID article: 106396, DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106396

- [14] Briki Y., Zajac M., Ben Haha M., Scrivener K.: Impact of limestone fineness on cement hydration at early age. *Cement and Concrete Research*, **147**, 2021, ID article: 106515, DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106515
- [15] Panesar D.K., Zhang R.: Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. *Construction and Building Materials*, **251**, 2020, ID article: 118866, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118866
- [16] Batog M., Giergiczyński Z.: Wapień w składzie kompozytów cementowych. *Materiały Budowlane*, **12**, 2022, 123-128, DOI: 10.15199/33.2022.12.32
- [17] PN-EN 197-5:2021 Cement – Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI
- [18] Dąbrowski M., Malolepszy J.: Właściwości betonu z cementów żużlowo-wapiennych. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **9**, 4, 2010, 5-28
- [19] Kumar A., Oey T., Kim S., Thomas D., Badran S., Li J., Fernandes F., Neithalath N., Sant G.: Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, **42**, 2013, 20-29, DOI: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.05.002
- [20] Knop A., Peled A., Cohen R.: Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties. *Construction and Building Materials*, **71**, 2014, 26-34, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.004
- [21] Gutteridge W.A., Dalziel J.A.: Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: Part I. A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, **20**, 5, 1990, 778-782, DOI: 10.1016/0008-8846(90)90011-L
- [22] Berodier E., Scrivener K.: Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*, **97**, 12, 2014, 3764-3773, DOI: 10.1111/JACE.13177
- [23] Péra J., Husson S., Guilhot B.: Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 2, 1999, 99-105, DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1
- [24] Ramachandran V.S., Zhang C.M.: Dependence of fineness of calcium carbonate on the hydration behaviour of tricalcium silicate. *Durability of Building Materials*, **4**, 1986, 45-66
- [25] Stark J., Freyburg E., Löhmer K.: Investigations into the influence of limestone additions to Portland cement clinker phases on the early phase of hydration. In: Dhir R.K., Dyer T.D. (eds): *Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures*, Thomas Telford Publishing, London, 1999, 69-77, DOI: 10.1680/mcmbaaa.28227
- [26] Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K.: Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, **38**, 6, 2008, 848-860, DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002
- [27] Zajac M., Rossberg A., Le Saout G., Lothenbach B.: Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, **46**, 2014, 99-108, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007
- [28] Golaszewski J., Cygan G., Golaszewska M.: Analysis of the effect of various types of limestone as a main constituent of cement on the chosen properties of cement pastes and mortars. *Archives of Civil Engineering*, **65**, 3, 2019, 75-86, DOI: 10.2478/ACE-2019-0035
- [29] Lin W.T., Cheng A., Černý R.: Effect of limestone powder on strength and permeability of cementitious mortars. *MATBUD'2020 – Scientific-Technical Conference: E-mobility, Sustainable Materials and Technologies. MATEC Web of Conferences, Kraków*, **322**, 2020, ID article: 01009, DOI: 10.1051/mateconf/202032201009
- [30] Boubekeur T., Boulekbache B., Aoudjane K., Ezziane K., Kadri E.H.: Prediction of the durability performance of ternary cement containing limestone powder and ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, **209**, 2019, 215-221, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.120
- [31] Chładzyński S.: Odporność cementu na agresję siarczanową w świetle badań długoterminowych. *Konferencja „Dni Betonu”*, Wisła, 2002,
- [32] Chen C.T., Yang W.C.: Mitigation of alkali-silica reaction in mortar with limestone addition and carbonation. *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Kyoto*, 2013
- [33] Król A., Giergiczyński Z., Kuterasińska-Warwas J.: Properties of concrete made with low-emission cements CEM II/C-M and CEM VI. *Materials*, **13**, 10, 2020, ID article: 2257, DOI: 10.3390/ma13102257
- [34] Kahraman E., Ozdemir A.C.: The prediction of durability to freeze-thaw of limestone aggregates using machine-learning techniques. *Construction and Building Materials*, **324**, 2022, ID article: 126678, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.126678
- [35] Puerta Falla G.L.: *Reactive limestone as a strategy towards low-clinker factor cements*. UCLA Electronic Theses and Dissertations, University of California, Los Angeles, 2016
- [36] Ramezani-pour A.A., Ghiasvand E., Nickseresht I., Moodi F., Kamel M.E.: Engineering properties and durability of concretes containing limestone cements. *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona*, 2010
- [37] Thongsanitgarn P., Wongkeo W., Sinthupinyo S., Chaipanich A.: Effect of limestone powders on compressive strength and setting time of Portland-limestone cement pastes. *Advanced Materials Research*, **343-344**, 2011, 322-326, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.343-344.322

- [38] *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**, 2, 2005, 191-196, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.006
- [39] *Di Salvo Barsi A., Marchetti G., Trezza M.A., Irassar, E.F.*: Carbonate rocks as fillers in blended cements: Physical and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, **248**, 2020, ID article: 118697, DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118697
- [40] *Jiang D., Li X., Lv Y., Zhou M., He C., Jiang W., Liu Z., Li C.*: Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics. *Construction and Building Materials*, **232**, 2020, ID article: 117228, DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117228
- [41] *Tsvivilis S., Chaniotakis E., Kakali G., Batis G.*: An analysis of the properties of Portland limestone cements and concrete. *Cement and Concrete Composites*, **24**, 3-4, 2002, 371-378, DOI: 10.1016/S0958-9465(01)00089-0
- [42] PN-EN 196-2:2006 Metody badania cementu – Część 2: Analiza chemiczna cementu
- [43] PN-EN 13639:2017-11 Oznaczanie całkowitej zawartości węgla organicznego w wapieniu
- [44] PN-EN 196-6:2011 Metody badania cementu – Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia
- [45] PN-EN 196-3:2011 Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości
- [46] PN-EN 196-3:2011. Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości
- [47] *Lea F.M.*: The chemistry of cement and concrete. Edward Arnold Ltd., London, 1983
- [48] *Bogue R.H.*: The chemistry of Portland cement. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1947
- [49] *Bogue R.H.*: Calculation of the compounds in Portland cement. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1**, 4, 1929, 192-197, DOI: 10.1021/ac50068a006
- [50] *Ingram K.D., Daugherty K.E.*: A review of limestone additions to Portland cement and concrete. *Cement and Concrete Composites*, **13**, 3, 1991, 165-170, DOI: 10.1016/0958-9465(91)90016-B
- [51] *Brzaković P.*: Priručnik za proizvodnju i primjenu građevinskih materijala nemetalnog porijekla, knjige 1. Orion Art, Beograd, 2000
- [52] *Đukić D., Lazić D., Drljaca D., Imamović M.*: Characterization of raw materials and final product in the cement production. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, **51**, 2018, 47-52
- [53] *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**, 1, 2008, 68-76, DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.08.003
- [54] *El-Didamony H., El-Alfi E.S.*: Addition of limestone in the low heat Portland cement part 2. *Ceramics – Silikáty*, **44**, 4, 2000, 146-150
- [55] *Grzeszczyk S., Jankowska-Renkas E.*: Wpływ mączki wapiennej jako mikrowypełniacza w cemencie na ciepło twardnienia. *Fizyka Budowli w Teorii i Praktyce*, **1**, 2005, 111-117
- [56] *Bullerjahn F., Boehm-Courjault E., Zajac M., Ben Haha M., Scrivener K.*: Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite. *Cement and Concrete Research*, **116**, 2019, 120-133, DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.10.023
- [57] *Livesey P.*: Performance of limestone-filled cements. International Conference on Blended Cements in Construction, University of Sheffield, UK, 1991
- [58] *Kakali G., Tsvivilis S., Aggeli E., Bati M.*: Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃. *Cement and Concrete Research*, **30**, 7, 2000, 1073-1077, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00292-1
- [59] *Péra J., Husson S., Guilhot B.*: Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 2, 1999, 99-105, DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1
- [60] *Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P.*: The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, **37**, 4, 2007, 551-558, DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013
- [61] *De Weerd K., Kjellsen K.O., Sellevold E., Justnes H.*: Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement and Concrete Composites*, **33**, 1, 2011, 30-38, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006
- [62] *Hoshino S., Yamada K., Hirao H.*: XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **4**, 3, 2006, 357-367, DOI: 10.3151/jact.4.357
- [63] PN-B-19707:2003 Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności
- [64] *Tsvivilis S., Chaniotakis E., Badogiannis E., Pahoulas G., Ilias A.*: A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 2, 1999, 107-116, DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00031-6
- [65] *Vuk T., Tinta V., Gabrovšek R., Kaučič V.*: The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, **31**, 1, 2001, 135-139, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00427-0
- [66] *Gupta S., Mohapatra B.N., Bansal M.*: A review on development of Portland limestone cement: A step towards low carbon economy for Indian cement industry. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **3**, 2020, ID article: 100019, DOI: 10.1016/J.CRGSC.2020.100019

- [67] *Tsivilis S., Batis G., Chaniotakis E., Grigoriadis G., Theodossis D.*: Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. *Cement and Concrete Research*, **30**, 10, 2000, 1679-1683, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00372-0
- [68] *Ezziane K., Kadri E.H., Hallal A., Duval R.*: Effect of mineral additives on the setting of blended cement by the maturity method. *Materials and Structures*, **43**, 2010, 393-401, DOI: 10.1617/S11527-009-9498-7
- [69] *Moon G.D., Oh S., Jung S.H., Choi Y.C.*: Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. *Construction and Building Materials*, **135**, 2017, 129-136, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.189
- [70] *Soroka I., Stern N.*: Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement. *Cement and Concrete Research*, **6**, 3, 1976, 367-376, DOI: 10.1016/0008-8846(76)90099-5
- [71] *Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P.*: The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, **37**, 4, 2007, 551-558, DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013
- [72] *Tsivilis S., Tsantilas J., Kakali G., Chaniotakis E., Sakellariou A.*: The permeability of Portland limestone cement concrete. *Cement and Concrete Research*, **33**, 9, 2003, 1465-1471, DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00092-9
- [73] *Kenai S., Soboyejo W., Soboyejo A.*: Some engineering properties of limestone concrete. *Materials and Manufacturing Processes*, **19**, 5, 2004, 949-961, DOI: 10.1081/AMP-200030668
- [74] *Baran T., Francuz P.*: Określenie współczynnika korelacji pomiędzy ciepłem hydratacji a wytrzymałością cementu. Konferencja „Dni Betonu”, Wisła, 2016
- [75] *Chładzyński S.*: Cementy wieloskładnikowe w budownictwie. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków, 2008
- [76] *Tsivilis S., Chaniotakis E., Badogiannis E., Pahoulas G., Ilias A.*: A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements. *Cement and Concrete Composites*, **21**, 2, 1999, 107-116. DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00031-6
- [77] *Xiao J., Gou C.F., Jin Y.G., Wang Y.H.*: Effect of CaCO_3 on hydration characteristics of C_3A . *Journal of Central South University of Technology*, **17**, 2010, 918-923. DOI: 10.1007/s11771-010-0577-2
- [78] *Giergiczny Z., Piechówka M., Sokołowski M.*: Kamień wapienny składnikiem cementu. X Sympozjum Naukowo-Techniczne „Reologia w Technologii Betonu”, Gliwice, 2008, 45-59