

4. Elementy chemii nieorganicznej.

Chemia mineralnych materiałów budowlanych.

CHEMIA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH i CHEMIA,
kierunek studiów: budownictwo, budownictwo zrównoważone, infrastruktura komunikacyjna
Wojskowa Akademia Techniczna.
Aktualizacja rok akad. 2021/22

Opracował: prof. dr hab. inż. Sławomir Neffe

Celem wykładu jest zapoznanie studentów z procesami chemicznymi i fizykochemicznymi biejącymi w czasie wiązania i twardnienia mineralnych materiałów budowlanych: wapna, gipsu i cementu, a także z procesami korozji betonu.

Plan wykładu.

1. Nazewnictwo i podział wybranych związków nieorganicznych.
2. Chemia związków krzemu, krzemiany.
3. Chemia związków wapnia.
4. Spoiwa mineralne:
 - wapno,
 - gips,
 - cementy.
5. Procesy wiązania i twardnienia zapraw i spoiw budowlanych.
6. Korozja betonu.

4.1 Nazewnictwo i podział podstawowych związków nieorganicznych.

Tlenki - E_nO_m , np. tlenek azotu(IV) – NO_2 , tlenek glinu(III) – Al_2O_3 .
Wszystkie pierwiastki poza helowcami tworzą tlenki.

Wodorki - H_nE , np. wodorek litu - LiH , wodorek wapnia – CaH_2 ,
wodorek fosforu(III) – PH_3 , wodorek tlenu – H_2O , itp.

Wodorotlenki - $M(OH)_n$ np. wodorotlenek glinu(III) – $Al(OH)_3$,
wodorotlenek wapnia – $Ca(OH)_2$.

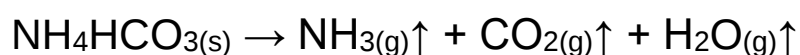
Kwasy - $(H)_nE$, $(H)_nR$, $H_nE_mO_z$

Sole - Me_nR_m

Sole obojętne: np. $CaCl_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, KCl , $KMnO_4$, KNO_3 ,
 $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 i inne.

Wodorosole: sole kwasów wieloprotonowych, które nie zostały całkowicie zobojętnione za pomocą zasad, w wyniku czego ich

aniony zawierają w grupie kwasowej atom wodoru. Z tego powodu są one nazywane **solami kwaśnymi**, chociaż ich roztwory, w wyniku hydrolizy soli, często mają odczyn zasadowy, gdyż są to sole mocnych zasad i słabych kwasów. Najczęściej stosowane wodorosole to: wodorowęglan sodu – nazywany potocznie „sodą oczyszczoną” (NaHCO_3), wodorowęglan amonu (NH_4HCO_3), wodorowęglan wapnia - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, wodorowęglan magnezu - $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, wodorofosforan sodu (Na_2HPO_4), diwodorofosforan sodu (NaH_2PO_4) czy wodorosiarczan sodu (NaHSO_4). W wyniku ogrzewania, w temperaturze powyżej 150°C wiele wodorosoli rozkłada się do produktów gazowych, np:



Hydroksysole: sole zasad wielowodorotlenowych, które nie zostały całkowicie zobojętnione kwasami. Poza kationem metalu i anionem reszty kwasowej, zawierają one anion lub aniony wodorotlenkowe (OH^-). Roztwory wodne hydroksysoli mają, w zależności od rodzaju soli, odczyn kwaśny, obojętny lub zasadowy. Najczęściej stosowane wodorosole to: chlorek hydroksywapnia(II) - $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$, chlorek hydroksyglinu(III) - $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, czy chlorek dihydroksyglinu(III) - $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Inne związki nieorganiczne nie należące do ww., np. **związki kompleksowe, siarczki, azotki i inne**.

Materiały budowlane: ceramika, spoiwa, betony, szkło, drewno, metale, tworzywa sztuczne, inne.

Spoiwa budowlane - wiążące:

Wypalane i sproszkowane materiały, które po wymieszaniu z wodą, na skutek reakcji chemicznych, wykazują właściwości wiążące i ulegają stwardnieniu.

- **Spoiwa powietrzne** – charakteryzują się tym, że wiążą i twardnieją tylko na powietrzu.

- **Spoiwa hydrauliczne** – charakteryzują się tym, że wiążą i twardnieją na powietrzu i pod wodą.

Spoiwa budowlane - żywiczne: żywice epoksydowe lub poliestrowe, które po zmieszaniu z utwardzaczami, napelniającami i innymi substancjami modyfikującymi ich właściwości ulegają utwardzeniu w wyniku reakcji polimeryzacji, polikondensacji lub poliaddycji.

Lepiszczka: materiały nieorganiczne, które wykazują właściwości **wiążące** tylko w wyniku przemian fizycznych: odparowanie rozpuszczalnika, krystalizacja.

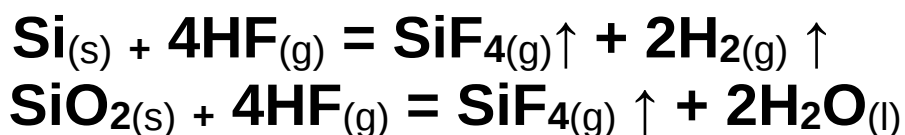
4.2 Chemia związków krzemu

Reakcja utleniania (spalania) krzemu jest silnie egzoenergetyczna.



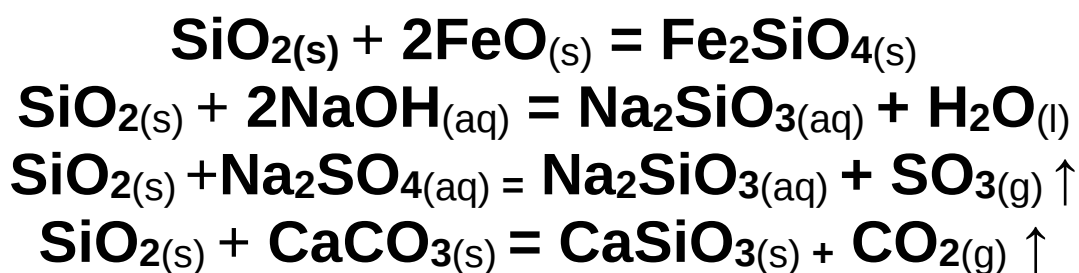
Produktem tej reakcji jest ditlenek krzemu (SiO_2) popularnie nazywany kwarcem, krzemionką, trydymitem lub krystobalitem. Znane są 22 odmiany krystaliczne SiO_2 .

Zarówno krzem, jak i krzemionka, reagują z gazowym fluorowodorem ($\text{HF}_{(g)}$) i kwasem fluorowodorowym ($\text{HF}_{(aq)}$). W reakcjach tych powstaje tetrafluorek krzemu(IV) - **$\text{SiF}_{4(g)}$** , który w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem atmosferycznym (1013,25 hPa) jest gazem:



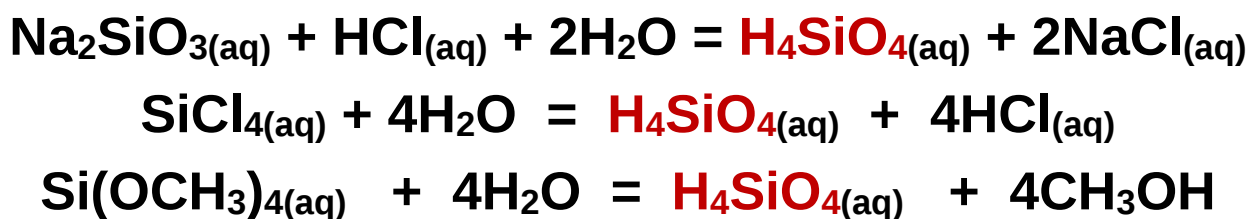
KRZEMIANY

Krzemionka reaguje w podwyższonej temperaturze (często w wyniku stapiania) z tlenkami metali, wodorotlenkiem sodu, siarczanem(VI) sodu i węglanem sodu tworząc odpowiednie krzemiany.



KWASY KRZEMOWE

Kwasy krzemowe powstają w wyniku reakcji związków krzemu z kwasami i wodą.



Szkła - materiały amorficzne (bezpostaciowe). Ważną grupę materiałów stosowanych w budownictwie stanowią szkła. Szkło jest to substancja stała, o budowie amorficznej (materiał nie mający budowy krystalicznej, lub tylko w niewielkim stopniu krystalicznej), przechodząca stopniowo, bez krystalizacji i w sposób praktycznie odwracalny ze stanu ciekłego do stałego. Szkło nie ma tak, jak substancje krystaliczne, wąskiego zakresu temperatury krystalizacji, jedynie przedział temperatur transformacji T_g , w którym stopniowo przechodzi ze stanu ciekłego w stały i odwrotnie. Materiały takie są układami nietrwałymi termodynamicznie. Tworzą się w warunkach szybkiego przechłodzenia cieczy (np. szkło w stanie stopionym), w których krystalizacja nie jest możliwa lub bardzo utrudniona. Praktycznie każdą substancję można przeprowadzić w stan amorficzny stosując odpowiednio dużą szybkość chłodzenia. Znane są takie materiały o budowie amorficznej, jak szkła metaliczne i węgiel szklopodobny.

Substancje szklotwórcze są to substancje tworzące szkła. Powinny one mieć wysoką lepkość w stanie stopionym w pobliżu temperatury topienia oraz tworzyć duże zespoły atomów (jonów) o kształtach nieizomerycznych jak: łańcuchy, wydłużone cząstki itp. Substancje te charakteryzują się niską liczbą koordynacyjną, czemu sprzyja tworzenie wiązań atomowych.

Do najważniejszych grup substancji szklotwórczych tj. tworzących szkła w warunkach normalnych, zaliczają się:

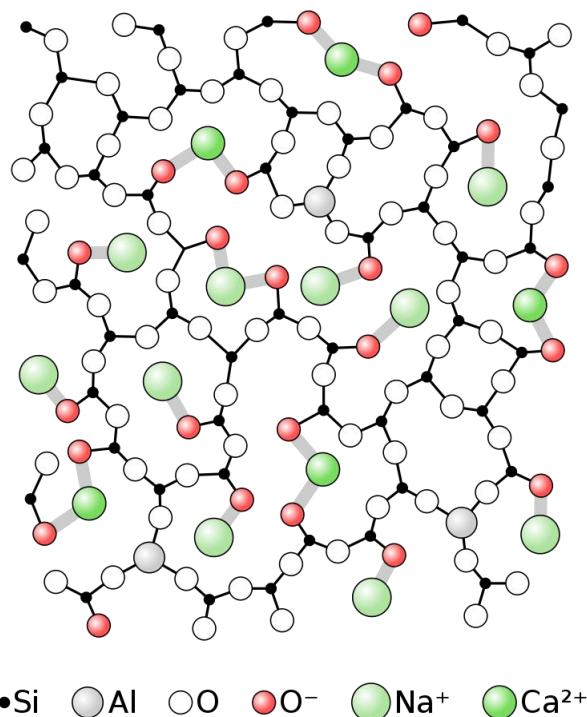
- pierwiastki: S, Se, Te, As, C, B, Si, P;
- tlenki: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_5 .

Podstawowym tlenkiem szklotwórczym jest krzemionka (SiO_2). Jednostką strukturalną krzemionki i krzemianów jest tetraedr $[\text{SiO}_4]^{-4}$, który w zależności od proporcji ilości atomów tlenu do ilości atomów krzemu ($n\text{O}:m\text{Si}$) w substancji może tworzyć, drogą kondensacji, struktury złożone: pierścieniowe, łańcuchowe, wstęgowe, warstwowe, szkieletowe. Oprócz krzemionki do szkła wprowadza się dodatkowe tlenki zmieniające właściwości szkła.

Szkło zbudowane jest z ciągłej sieci przestrzennej tzw. struktury krzemotlenowej, zawierającej podstawienia jonów pośrednich ze znajdującymi się w przestrzeniach jonami modyfikującymi. W szkłe można zaobserwować jedynie uporządkowanie bliskiego

zasięgu, natomiast brak jest, typowego dla kryształów uporządkowania dalekiego zasięgu. Tlenki szklotwórcze tworzą strukturę szkła. W skład szkła wchodzi również tlenki modyfikujące: tlenki Na, K, Ca, Mg, które powodują osłabianie wiązań między elementami struktury, wysycają lokalne niedobory ładunku lokując się w lukach struktury, łączą fragmenty struktury, gdy nie jest ona w pełni przestrzennie spolimeryzowana. W skład szkła wchodzi również tlenki pośrednie: Al, Pb, Ti, Zn, Cd, Be, Zr, które w stanie czystym nie tworzą szkła natomiast nabierają własności szklotwórczych w obecności innych tlenków. Tlenki te zastępują jony zasadniczej struktury modyfikując właściwości szkła.

Do barwienia szkła stosuje się tlenki metali przejściowych oraz metale szlachetne, tworzące centra barwne w szkłe.



Schematyczna budowa szkła wapienno-sodowego, które stanowi około 90% szkła produkowanego w Polsce.

SPOIWA KRZEMIANOWE



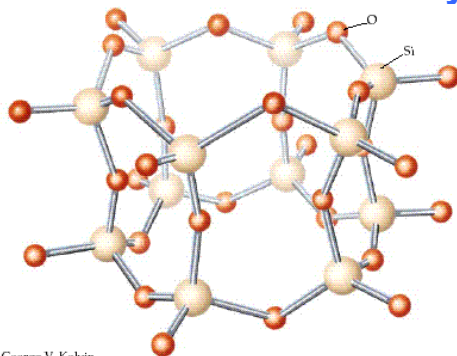
KRZEMIANY WAPNIA $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$

- krzemian trójwapniowy – **alit** $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
(Ca_3SiO_5)
- krzemian dwuwapniowy – **belit** $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

- dwukrzemian trójsilnikowy – **rankinit** $3\text{CaO} \times 2\text{SiO}_2$
($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4$)
- krzemian wapniowy – **wolastonit** $\text{CaO} \times \text{SiO}_2$
(CaSiO_3)

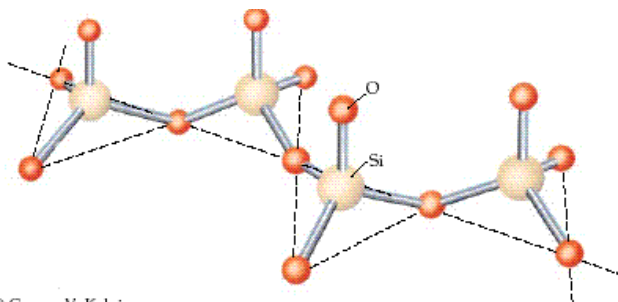
Krzemiany: dwuwapniowy (belit) i trójsilnikowy (alit) charakteryzują się bardzo ważnymi w technologii cementu właściwościami **hydraulicznymi**, co oznacza, że mogą wiązać i twardnieć, zarówno na powietrzu, jak i pod wodą.

Struktura podstawowych minerałów krzemianowych.



© George V. Kelvin

Rys. 1. Struktura powtarzających się jednostek SiO_4^{2-} w kwarcu o budowie przestrzennej.

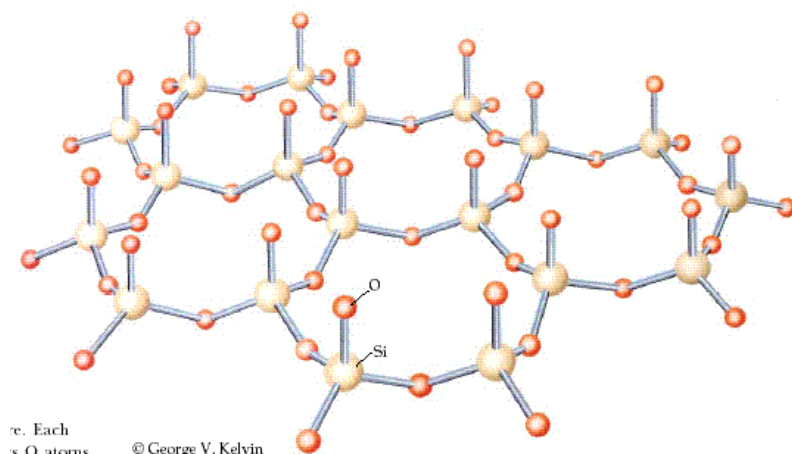


© George V. Kelvin

Rys. 2. Piroksen. Jednostki podstawowe SiO_4^{2-} połączone w łańcuch poprzez wspólny atom tlenu.

Pirokseny to nazwa grupy bardzo rozpowszechnionych minerałów skałotwórczych o strukturze wewnętrznej odpowiadającej krzemianom łańcuchowym i ogólnym wzorze: **AB[Si₂O₆]**

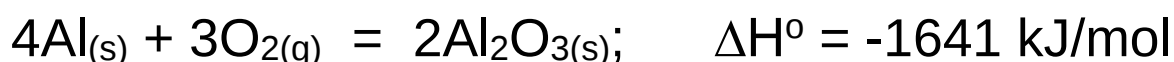
– gdzie: **A** – to najczęściej atom wapnia, sodu, litu; **B** – to najczęściej atom magnezu, żelaza, glinu.



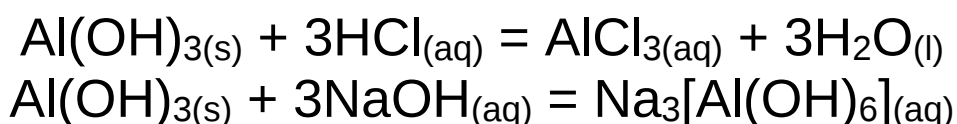
Rys. 3. Struktura miki. Każda jednostka strukturalna SiO_4^{2-} ma trzy wspólne atomy tlenu. Mika ma budowę warstwową.

4.3 Chemia związków glinu

Reakcja utleniania (spalania) glinu jest silnie egzoenergetyczna:



Tlenek i wodorotlenek glinu charakteryzuje się właściwościami amfoterycznymi, gdyż reaguje zarówno z kwasami (np. HCl), jak też z zasadami (np. NaOH) zgodnie z poniższymi równaniami chemicznymi.



W procesie wiązania i twardnienia materiałów budowlanych największe znaczenie mają nw. gliniany:

wapnia $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz

krzemu $\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$

Temperatura topnienia tlenku glinu wynosi 2040°C .

4.4 Siarczany i węglany

Ditlenek siarki (tlenek siarki IV) – $\text{SO}_{2(\text{g})}$

Tritlenek siarki (tlenek siarki VI) – $\text{SO}_{3(\text{g})}$

$2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$ (z udziałem katalizatora – np. tlenki azotu).

$\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$ kwas siarkowy(IV)

$\text{SO}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ kwas siarkowy(VI)

Najbardziej rozpowszechnioną solą kwasu siarkowego(VI) jest półwodny siarczan(VI) wapnia(II) $\text{CaSO}_4 \times 1/2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ - gips.

Węglany:

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$ - dolomit.

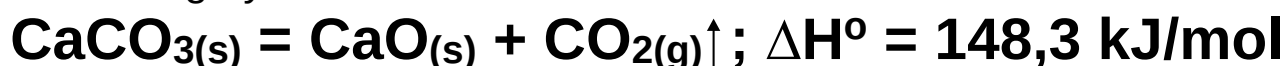
CaCO_3 – wapień, kamień wapienny, kreda, marmur.

MgCO_3 - węglan magnezu (magnezyt).

Na_2CO_3 - węglan sodu (soda kalcynowana).

K_2CO_3 - węglan potasu (potaż).

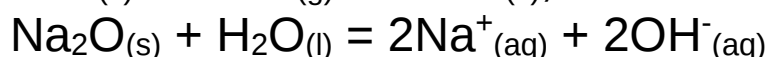
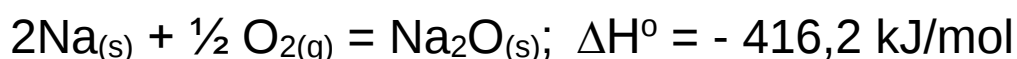
Rekcja rozkładu termicznego węglanu wapnia jest endoenergetyczna:



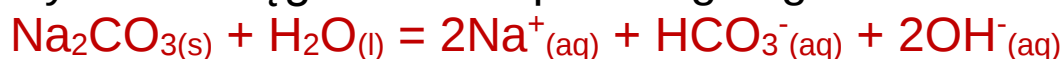
Trudno rozpuszczalny węglan wapnia reaguje z wodą i ditlenkiem węgla tworząc znacznie lepiej rozpuszczalny w wodzie wodorowęglan wapnia.



4.5 Litowce



Hydroliza węglanu sodu przebiega zgodnie z równaniem:



Otrzymany roztwór ma odczyn zasadowy, ponieważ węglan sodu jest solą mocnej zasady (NaOH) i słabego kwasu węglowego (H_2CO_3). W wodzie sól ta łatwo ulega hydrolizie.

4.6 Chemia wapnia. Zaprawy ceramiczne. Materiały wiążące. Cementy.

Zaprawami ceramicznymi nazywamy się układy wielofazowe i wieloskładnikowe tworzące z wodą plastyczne zaczyny, mające właściwości przechodzenia ze stanu plastycznego w ciała stałe.

Dzięki takim właściwościom znajdują one zastosowanie do spajania elementów budowlanych lub do ich wytwarzania.

W skład zapraw obok materiałów wiążących (wapno, cement) wchodzi: kruszywa (piasek, żwir, tłuczeń) i woda.

Przemiany jakim podlegają zaprawy można podzielić na dwa zasadnicze etapy:

1. wiązanie – etap wstępny w czasie, którego następuje utrata plastyczności zaprawy,
2. twardnienie – etap podstawowy w czasie, którego następuje wzrost wytrzymałości mechanicznej zaprawy.

4.6.1 Spoiwa mineralne wapienne i magnezjowe

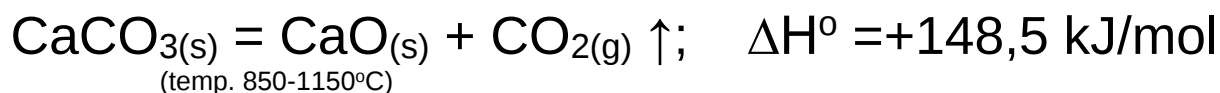
Surowcem do wytwarzania wapna jest węglan wapnia (CaCO_3) w postaci minerału wapieniaka (kamienia wapiennego), który zawiera minerał o nazwie kalcyt i inne składniki.

Do minerałów wapiennych zalicza się:

- kamień wapienny, który zawiera co najmniej 45% węglanu wapnia;
- marmur – węglan wapnia o dobrze wykształconych kryształach;
- kredę - minerał zawierający węglan wapnia z młodszych epok;
- dolomit - węglan wapnia i magnezu ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$);
- margle – wapienie z domieszką materiałów ilastych (glin).

Otrzymywanie tlenku wapnia.

Tlenek wapnia otrzymuje się w procesie wypalania, w temp. 850-1150°C, kamienia wapiennego w specjalnych piecach szybowych (wapiennikach) lub rurowych. Reakcja rozkładu termicznego węglanu wapnia (kamienia wapiennego) przebiega zgodnie z równaniem chemicznym:



Takiemu samemu rozkładowi, ale w niższej temperaturze ulega węglan magnezu:



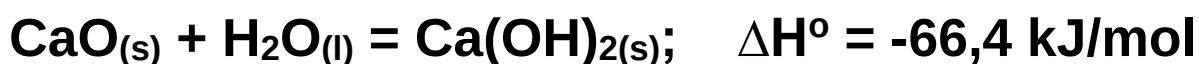
W zależności od temperatury wypalania otrzymuje się wapno: słabo palone (temp. ok. 1000°C), średnio palone (temp. ok. 1150°C) i wysokopalone (temp. ok. 1300°C).

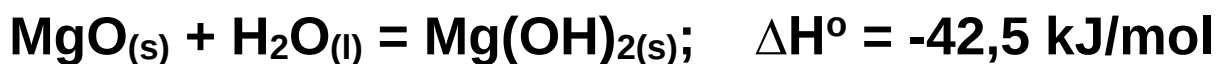
Pomimo utraty 44% masy w procesie wypalania węglanu wapnia, objętość otrzymanego wapna palonego (CaO), w porównaniu do objętości surowca wyjściowego (wapniaku), zmniejsza się tylko o 10%. Świadczy to o tym, że wapno palone ma bardzo porowatą strukturę.

Otrzymywanie wodorotlenku wapnia $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ i wodorotlenku magnezu.

W celu otrzymania wodorotlenku wapnia i wodorotlenku magnezu do odpowiednich tlenków (CaO i MgO) dodaje się wody.

Reakcje tlenku wapnia i tlenku magnezu z wodą, nazywane też reakcjami gaszenia (lasowania) wapna palonego, przebiegają w myśl równań:





Wodorotlenek wapnia jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Jego rozpuszczalność w wodzie, w temperaturze 20°C, wynosi 1,7 g/dm³. Czyli w przybliżeniu w 1 dm³ wody rozpuszcza się tylko 1,7 grama Ca(OH)₂. Rozpuszczalność tej substancji maleje ze wzrostem temperatury, dlatego w budownictwie nigdy nie stosuje się ciepłej wody do sporządzania spoiw budowlanych.

W zależności od ilości wody dodanej do wapna palonego można otrzymać:

- suchy wodorotlenek wapnia (nazywany w handlu wapnem hydratyzowanym),
- ciasto wapienne,
- mleko wapienne.

Otrzymywanie wapna pokarbidowego.

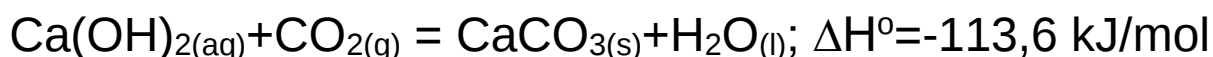
W wyniku reakcji karbidu (węglika wapnia - CaC_{2(s)}) z wodą: otrzymuje się acetylen oraz, jako produkt odpadowy, wapno pokarbidowe:



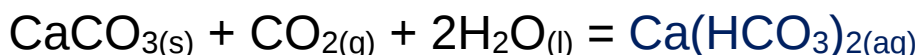
Zaprawę wapienną sporządza się z mieszaniny wapna, wody i piasku. Po spojeniu cegieł zaprawa **tężeje** i wiąże wskutek odparowania i pochłaniania wody przez porowaty materiał ceramiczny.

Spoivo magnezjowe to materiał budowlany należący do spoiw mineralnych powietrznych. Otrzymywane jest z **wapieni dolomitowych** poddanych wypalaniu w temperaturze od 800 °C do 900 °C z dodatkiem chlorku (MgCl_2) lub siarczku magnezu (MgS). W wyniku wypalania otrzymywany jest tlenek magnezu MgO . Tlenek magnezu w połączeniu z rozpuszczonym w wodzie chlorkiem magnezu (MgCl_2) nazywany jest cementem Sorela i stosowany był do wykonywania zapraw magnezjowych. Spoivo magnezjowe po związaniu tworzy twardszą i bardziej odporną na czynniki zewnętrzne powłokę niż inne spoiwa powietrzne. Stosowane było do wykonywania tynków oraz po połączeniu z trocinami lub wiórami z drewna do: posadzek bezspoinowych, płytek okładzinowych i różnych detali architektonicznych. Obecnie spoiwa magnezjanowe stosowane są sporadycznie.

Tworzenie zaprawy wapiennej polega na reakcji wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla (reakcja karbonatyzacji), która jest egzoenergetyczna.



Działanie wody nasyconej dwutlenkiem węgla na węglan wapnia powoduje rozpuszczanie węglanu wapnia i przebiega w myśl równania.



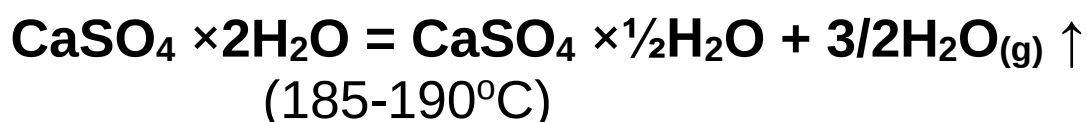
Powstały **wodorowęglan wapnia** jest dobrze rozpuszczalny w wodzie w wyniku czego, pod wpływem działania wody nasyconej dwutlenkiem węgla, węglan wapnia ulega stopniowemu rozpuszczeniu i degradacji. Zjawisko to jest przyczyną niszczenia (erozji) zapraw wapiennych, skał

wapiennych oraz wyrobów z węglanu wapnia (np. z marmuru).

4.6.2 Spoiwa gipsowe i anhydrytowe

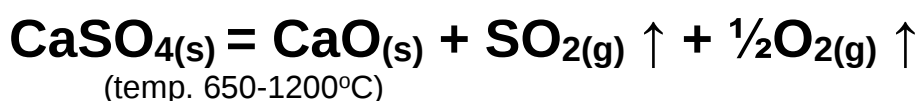
Spoiwami gipsowymi i anhydrytowymi nazywany materiały zawierające półwodny ($\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) lub bezwodny (CaSO_4) siarczan wapnia. Siarczan wapnia występuje w kilku odmianach krystalograficznych różniących się kształtem kryształów, rozpuszczalnością w wodzie i szybkością (kinetyką) twardnienia.

Produkcja gipsu polega na częściowym odwodnieniu $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ w temp. 185-190 °C. Proces jest prowadzony w stalowych reaktorach ogrzewanych przeponowo. Ogrzany gips przybiera w temp. 180°C postać półciekłą ciekłą.



Gips sztukatorski ma skład chemiczny odpowiadający mieszaninie około 94% półwodzianu $\beta\text{-CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ i około 6% anhydrytu (CaSO_4).

Gips stosowany do kładzenia suchych tynków jest prawie całkowicie odwodniony w temp. do 400°C i zawiera pewną ilość tlenku wapnia CaO powstałego w wyniku dysocjacji (rozkładu) termicznej CaSO_4 :

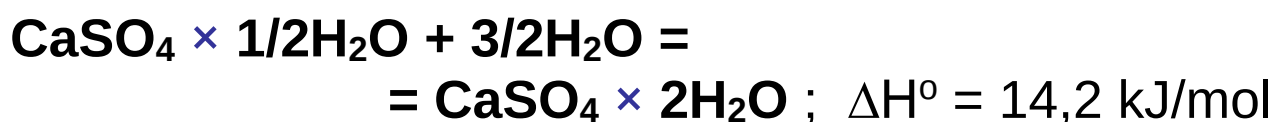


Gips budowlany rozpuszcza się w wodzie bardzo słabo.

Rozpuszczalność siarczanu wapnia, podobnie jak wodorotlenku wapnia, maleje ze wzrostem temperatury, co jest zjawiskiem nietypowym, gdyż w przypadku większości soli rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury.

W temp. 20°C rozpuszczalność $\text{CaSO}_4 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ w wodzie wynosi 8,9 g/dm³, natomiast rozpuszczalność $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ w temp. 20 °C wynosi 2,03 g/dm³.

Wiązanie zapraw gipsowych polega na szybkiej krystalizacji $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ w formie długich, przeplatających się kryształów.



Jest to proces endoenergetyczny.

Gips bardzo szybko osiąga wytrzymałość końcową. Wiązaniu gipsu towarzyszy ok. 1% wzrost objętości. Ta właściwość gipsu jest wykorzystywana przy stosowaniu tego materiału w celu wypełniania form rzeźbiarskich, naprawy ubytków, itp.

Czas wiązania zaprawy gipsowej można regulować sposobem i stopniem odwadniania oraz przez dodatek różnych soli.

Gips stosowany jest jako dodatek do cementu (od 2 do 5 %) regulujący szybkość wiązania betonu. Dodatek gipsu do cementu powoduje wydłużenie czasu wiązania i twardnienia tego materiału.

4.6.3 Spoiwa hydrauliczne – cementy

Cementami nazywamy hydrauliczne materiały wiążące powstałe w wyniku wypalenia, do spieczenia, surowców mineralnych.

Naturalne zaprawy hydrauliczne.

Należą do nich:

- cementy **pucolanowe** wytwarzane z tufów wulkanicznych z południowych Włoch,
- cementy **santorynowe** wytwarzane z podobnych skał występujących na wyspach greckich,
- cementy **trasowe** wydobywane w Niemczech.

Otrzymuje się je z ogniowych skał wylewnych, a w celu uaktywnienia ich hydraulicznych właściwości wiążących, miesza się je z kilkuprocentowym dodatkiem wodorotlenku wapnia Ca(OH)_2 . Właściwości podobne do zapraw naturalnych mają niektóre zasadowe żużle hutnicze oraz pyły (popioły lotne).

4.6.3.1 Cement portlandzki

Odkrycie cementu przypisuje się Anglikowi Josephowi Aspinowi, który w roku 1824 opatentował w Anglii sposób wytwarzania tego materiału. W wyniku prażenia mieszaniny gliny i zmielonego wapienia Aspin otrzymał spoiwo, które miało właściwości hydrauliczne (mogło wiązać pod wodą). W Polsce pierwsza cementownia została uruchomiona przez Jerzego Ciechanowskiego w Grodźcu k. Będzina w 1854 r. W 35 lat później (1890 r.) rozpoczęto produkcję cementu w USA.

Podstawowe surowce do produkcji cementu:

- (1) wapień, wapniak - CaCO_3
- (2) gliny (glinokrzemiany)
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O} + m \text{H}_2\text{O}$
- (3) surowce odpadowe
 - żużle hutnicze
 - popioły paleniskowe
 - szlamy odpadowe zawierające CaCO_3

Klinkier czyli spiek cementu portlandzkiego powstaje w wyniku prażenia do spieczenia mieszaniny surowców, które dobiera się w taki sposób aby po wypaleniu otrzymać klinkier o module (współczynnika) hydraulicznym od 1,8 do 2,2 i module krzemianowym ok. 2,5.

Podstawowe składniki cementu portlandzkiego:

Wzór chemiczny	Nazwa chemiczna	Oznaczenie	Zawartość [%] wagowych
CaO	tlenek wapnia(II)	C	58-66
SiO ₂ ,	tlenek krzemu(IV)	S	18-26
Al ₂ O ₃ ,	tlenek glinu(III)	A	4-12
Fe ₂ O ₃	tlenek żelaza(III)	F	2-5
MgO	tlenek magnezu(II)	M	0,5-5
Na ₂ O+K ₂ O	tlenek sodu(I) tlenek potasu(I)	N+K	0-2
SO ₃	tlenek siarki(VI)	S	0,5-2,5

Podstawowe operacje technologiczne przy produkcji cementu:

- urabianie i rozdrabnianie surowców skalnych,
- odważanie i mielenie surowców,
- wypalanie w piecu obrotowym,
- mielenie produktu wypalania – klinkieru cementowego z domieszką do 5% gipsu.

Charakterystyka cementu:

Współczynnik (moduł) hydrauliczny M_H :

od 1,8 do 2,9

$$M_H = \%CaO / (\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)$$

Współczynnik (moduł) krzemianowy M_K :

od 2,1 do 3,5

$$M_K = \%SiO_2 / (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3)$$

Współczynnik (moduł) glinowy M_G :

od 1,0 do 2,8

$$M_G = \%Al_2O_3 / \%Fe_2O_3$$

Skład mineralogiczny klinkieru

Nazwa	Wzór chemiczny	Symbol	Zawartość %
Krzemian trójwapniowy (alit)	$3CaO \times SiO_2$,	C_3S	50-60
Krzemian dwuwapniowy (belit)	$2CaO \times SiO_2$,	C_2S	15-28
Glinian trójwapniowy (celit)	$3CaO \times Al_2O_3$	C_3A	8-11
Glininożelazian czterowapniowy (Braunmilleryt)	$4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$	C_4AF	8-10

Skład mineralogiczny cementu portlandzkiego

Nazwa	Wzór chemiczny	Symbol	Zawartość %
Krzemian trójwapniowy (alit)	$3CaO \times SiO_2$,	C_3S	30-65
Krzemian dwuwapniowy (belit)	$2CaO \times SiO_2$,	C_2S	15-45
Glinian trójwapniowy (celit)	$3CaO \times Al_2O_3$	C_3A	5-15
Glininożelazian czterowapniowy (Braunmilleryt)	$4CaO \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$	C_4AF	5-15

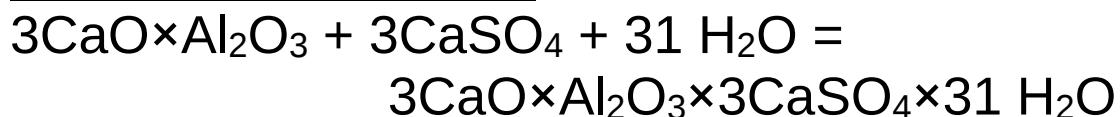
Siarczan wapnia dwuwodny (gips)	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	2-5
--	--	----------------	-----

4.6.3.2 Procesy wiązania i twardnienia zapraw i spoiw budowlanych

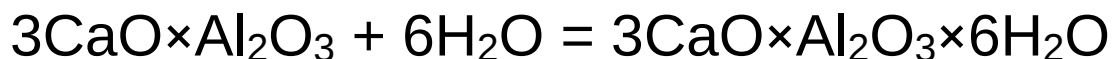
- zaprawy wapienne – tworzenie CaCO_3
- spoiwa gipsowe – tworzenie $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- cementy

Hydratacja składników cementu

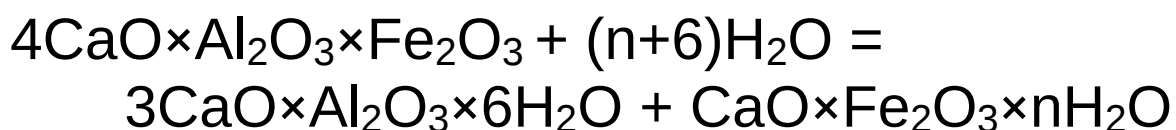
Tworzenie soli Candlota:



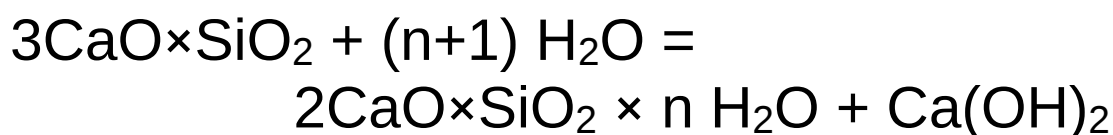
Hydratacja glinianu trójwapniowego:



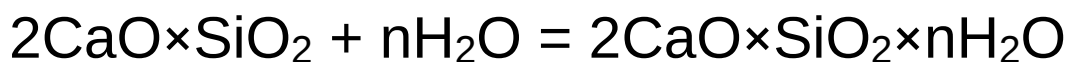
Hydratacja żelazianu czterowapniowego (celitu):



Hydratacja krzemianu trójwapniowego (alitu):

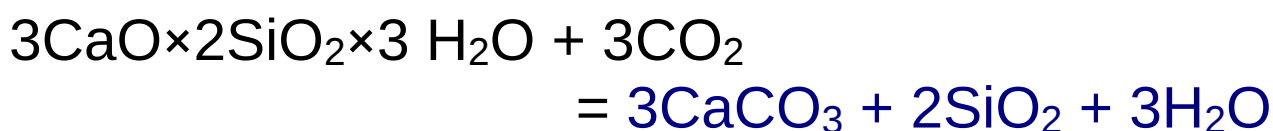
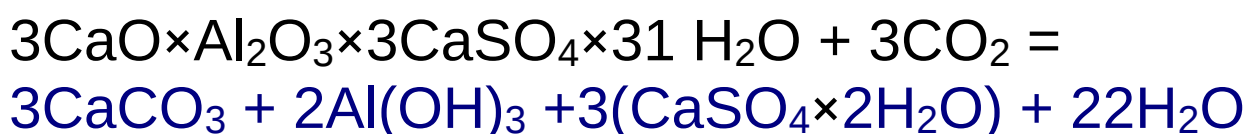
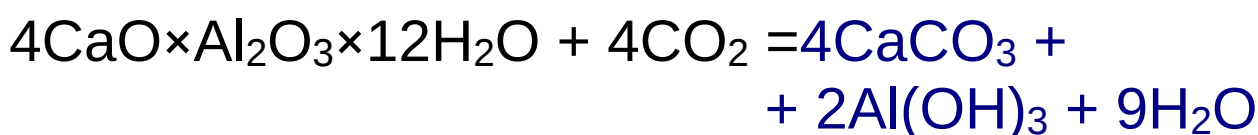
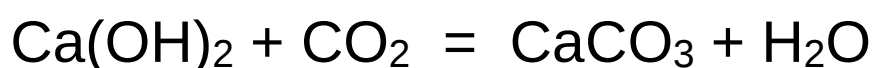


Hydratacja krzemianu dwuwapniowego (belitu):



Karbonatyzacja (reakcja z dwutlenkiem węgla) składników stwardniałego zaczynu cementowego:

Reakcja składników zaczynu z CO₂:



Proces karbonatyzacji jest powolny; około 0,5 do 1 mm na rok. W wyniku karbonatyzacji zmieniają się właściwości betonu: zmniejsza się zdolność ochrony antykorozyjnej betonu wobec stali zbrojeniowej. Zwiększa się za to wytrzymałość mechaniczna betonu.

4.6.3.3 Odmiany cementów

Cementy ogólnego stosowania,
Cementy o podwyższonej odporności siarczanowej,
Cementy szybkotwardniejące,

Cementy o małym cieple hydratacji

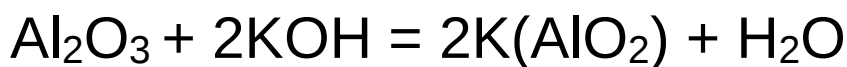
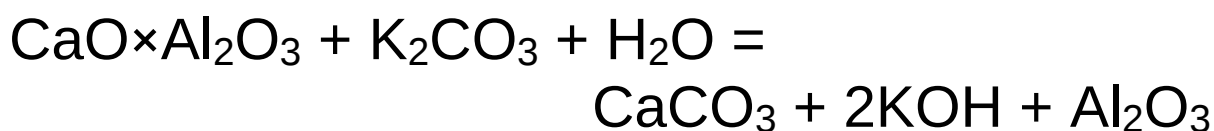
Cementy białe – cementy o bardzo małej ilości Fe, Cr i Mn. Charakteryzuje się białym kolorem oraz parametrami odpowiadającymi cementom portlandzkim klasy 32,5 i 42,5. Do produkcji białego klinkieru stosowane są surowce o niewielkiej zawartości tlenków żelaza (III) – Fe_2O_3 , oraz ditlenku manganu (IV) - MnO_2 . Cement biały zawiera głównie krzemiany wapnia i znajduje zastosowanie do wytwarzania betonu architektonicznego, galanterii betonowej oraz zapraw murarskich i tynkarskich.

Cementy kolorowe są to cementy białe z dodatkiem barwnych tlenków metali, np. Fe_2O_3 , CoO_2 , MnO_2 .

Cementy ekspansywne.

Mają właściwość zwiększania objętości podczas wiązania. Efekt ekspansji uzyskuje się w wyniku wprowadzenia dodatków zwiększających swoją objętość w wyniku reakcji z wodą. Należą do nich: CaO , MgO i $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Cementy glinowe. Cement ten charakteryzuje się wysokim modulem glinowym. Nie zawiera natomiast gipsu. Po zarobieniu z wodą cementy te szybko wiążą. Reakcja jest silnie egzoenergetyczna co pozwala na stosowanie cementu przy obniżonych temperaturach zewnętrznych. Cement glinowy osiąga bardzo szybko wytrzymałość mechaniczną (nawet po kilku godzinach). Na skutek braku w takich zaprawach wodorotlenku wapnia - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - betony wykonane na bazie tego cementu są odporne na korozję kwasową i siarczanową. Beton glinowy jest natomiast podatny na reakcje z zasadami; np. z węglanem i wodorotlenkiem sodu lub potasu.



PRAKTYCZNE INFORMACJE O CEMENTACH W OPARCIU O POLSKIE/EUROPEJSKIE NORMY

KLASYFIKACJA CEMENTÓW I ICH CHARAKTERYSTYKA

Cementem nazywamy sproszkowany materiał wiążący, który po zmieszaniu z wodą tworzy plastyczną masę, która ma zdolność twardnienia pod wodą i na powietrzu, stosowaną do wytwarzania zapraw i betonów.

Istnieją różnorodne cementy do różnych zastosowań. Ich nazwy mogą pochodzić od głównego składnika, jak cement wapienny, który zawiera krzemionkę i kamień wapienny lub cement epoksydowy, zawierający żywice epoksydowe. Nazywa się je także od materiałów, które łączą, jak cement szklany lub cement winylowy. Stosuje się też nazwy pochodzące od charakterystycznej cechy cementu lub od miejsca ich zastosowania, jak cement hydrauliczny, cement ognioodporny, cement kwasoodporny, cement szybkowiązący lub cement kotłowy. Spotyka się też nazwy związane z miejscem pochodzenia jak cement romański lub portlandzki.

Cementy powszechnego użytku

Cementy powszechnego użytku dzielą się następujące rodzaje:

- CEM I - cement portlandzki;
- CEM II - cement portlandzki mieszany;
- CEM III - cement hutniczy;
- CEM IV - cement pucolanowy.

Cement portlandzki (CEM I) jest to rodzaj cementu zawierający 95 - 100% klinkieru. Jest to najpopularniejszy hydrauliczny materiał wiążący stosowany powszechnie do produkcji zapraw oraz betonów.

Klinkier portlandzki jest produktem spiekania kamienia wapiennego i gliny.

W wyniku zachodzących w wysokiej temperaturze reakcji termochemicznych z tych surowców zawierających związki wapnia, krzemu, glinu i żelaza powstają:

- krzemian trójwapniowy - $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) - tzw. alit o wzorze technologicznym (C_3S);

- krzemian dwuapniowy $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4)- tzw. belit (C_2S);
- glinian trójwapniowy $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) - tzw. celit (C_3A);
- glinożelazian tetrawapniowy $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) - tzw. braunmillerit (C_4AF).

Proces otrzymywania klinkieru można zapisać równaniem:



Skład chemiczny klinkieru:

- CaO - ok. 64%;
- SiO_2 - ok. 24%;
- Al_2O_3 - ok. 4%;
- Fe_2O_3 - ok. 3%;
- $\text{MgO} + \text{SO}_3 + \text{inne}$ - ok. 2%.

Otrzymany klinkier cementu portlandzkiego zmielony z dodatkiem gipsu i substancji uszlachetniających tworzy cement portlandzki. Dodatek gipsu reguluje czas wiązania (twardnienia) cementu, ponieważ bez obecności siarczanów podczas hydratacji twardnienie cementu odbywałoby się za szybko prawie natychmiast po zarobieniu cementu z wodą.

Produkują się cementy portlandzkie zwykłe, białe oraz barwne do robót wykończeniowych.

Cement portlandzki mieszany (CEM II) jest to grupa cementów o zawartości klinkieru 65-94% i 6-35% dodatków mineralnych.

Zalicza się do nich:

- cement portlandzki żużlowy - zawiera 6-20% żużla wielkopiecowego;
- cement portlandzki krzemionkowy - zawiera 6-10% pyłu krzemionkowego;
- cement portlandzki pucolanowy - zawiera 6-35% pucolany naturalnej lub przemysłowej;
- cement portlandzki popiołowy - zawiera 6-35% popiołu lotnego krzemionkowego lub wapiennego;
- cement portlandzki wapienny - zawiera 6-3% wapienia;

Cement hutniczy (CEM III) zawiera 20-64% klinkieru i 36-80% żużla wielkopiecowego.

Cement portlandzki pucolanowy (CEM IV) zawiera 45-89% klinkieru i 11-55% pucolany i pyłu krzemionkowego.

Dodatki mineralne do cementu to:

- materiały hydrauliczne;
- materiały pucolanowe;
- wypełniacze.

Do materiałów hydraulicznych stosowanych jako dodatki do cementu zaliczane są przede wszystkim granulowane żużle wielkopieczowe. Materiały te pod wpływem niektórych substancji spełniających rolę aktywatorów [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2SiO_3 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] wiążą i twardnieją pod wodą podobnie jak cement portlandzki.

Do materiałów pucolanowych należą dodatki zawierające aktywną krzemionkę, która w środowisku wodnym reaguje z wodorotlenkiem wapnia, w wyniku czego powstają związki o własnościach hydraulicznych. Materiały pucolanowe dzielą się na naturalne i sztuczne. Do naturalnych pucolan należą skały pochodzenia wulkanicznego lub organicznego. Skały pochodzenia wulkanicznego powstały w wyniku erupcji magmy i składają się z piasków i popiołów wulkanicznych. Od dawna stosowane są pucolany pochodzące z erupcji Wezuwiusza, głównie z okolic Puccoli (stąd ich nazwa). Skały pochodzenia organicznego są osadami okrzemek zwane ziemią okrzemkowymi lub diatomitami. W Polsce najczęściej stosowane są pucolany sztuczne, którymi są popioły lotne.

Wypełniaczami są materiały zachowujące się obojętnie w procesie twardnienia cementu. Należą do nich przede wszystkim wapienie.

Cementy specjalne

Zgodnie z nową polską normą: PN-B-19404:2003 Cement. Cement specjalny. Skład, wymagania i kryteria zgodności " opublikowaną w październiku 2003 roku, cementy są klasyfikowane w zależności od ich właściwości specjalnych, jako:

- cement o niskim cieple hydratacji - LH
- cement o wysokiej odporności na siarczany - HSR
- cement o niskiej zawartości alkaliów - NA

Klasyfikacja nie jest ograniczona do jednej tylko cechy użytkowej a zatem możliwe jest zakwalifikowanie cementu jako specjalnego ze względu na dwie lub trzy właściwości specjalne np. cement specjalny o wysokiej odporności na siarczany i o niskiej zawartości alkaliów.

Cementy specjalne muszą spełniać podstawowe wymagania stawiane cementom powszechnego użytku zgodnie z normą PN-EN 194-1:2002. Podstawowe wymagania dotyczą podziału cementu na rodzaje i klasy wytrzymałości, rodzajów i właściwości składników, właściwości mechanicznych, fizycznych i chemicznych oraz kryteriów zgodności tych właściwości.

Cement o niskim cieple hydratacji - LH

Każdy z 24 cementów powszechnego użytku można uznać za cement o niskim cieple hydratacji pod jednym, dodatkowym warunkiem. Ciepło hydratacji cementu, oznaczone metodą semiadiabatyczną po 41 godzinach lub oznaczone metodą rozpuszczania po 4 dniach nie może być większe niż 240 J/g. Obydwie metody oznaczania ciepła hydratacji, dostępne już obecnie jako normy europejskie, będą wprowadzone do zbioru norm krajowych jako PN-EN 196-8 i 9.

Cement o wysokiej odporności na siarczany - HSR

W przypadku tej grupy cementów wymagania normy PN-B-1 9404 są zróżnicowane w zależności od rodzaju cementu. Najprościej można je sformułować w przypadku cementów hutniczych CEM III, którym norma stawia jedno wymaganie. Udział granulowanego żużla wielkopieczowego, w odniesieniu do sumy składników głównych i drugorzędnych, nie może być niższy niż 55 % masy.

Cementy portlandzkie CEM I można uznać za cementy o wysokiej odporności na siarczany pod warunkiem, że zawartość glinianu trójwapniowego nie jest wyższa od 3,00 % i zawartość tlenku glinu nie przekracza 5,00 % masy.

Bardziej skomplikowane są wymagania w przypadku cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V i cementów pucolanowych CEM IV. Norma dopuszcza udział jedynie trzech składników głównych: klinkieru cementu portlandzkiego (K), pyłu krzemionkowego (D) i popiołu lotnego krzemionkowego (V). Ponadto stawia tym składnikom dodatkowe wymagania: klinkier nie może zawierać więcej niż 10 % masy glinianu trójwapniowego a w popiołach straty prażenia i udział reaktywnego tlenku wapnia ograniczone są do 5,0 % masy. Zasadniczym wymaganiem jest udział popiołu lotnego krzemionkowego (lub sumy popiołu i pyłu krzemionkowego w cemencie pucolanowym) na poziomie nie mniejszym niż 25 % masy cementu.

Cement o niskiej zawartości alkaliów - NA

Całkowita zawartość alkaliów w cemencie, w przeliczeniu na Na_2O wynosi maksymalnie 0,60%. Wymaganie to dotyczy cementów portlandzkich (CEM I), cementów pucolanowych (CEM IV), cementów wieloskładnikowych (CEM V), cementów portlandzkich wieloskładnikowych (CEM II), z wyjątkiem (CEM H/B-S). Dla tego rodzaju cementu całkowita zawartość alkaliów nie powinna przekraczać 0,40%. Cementy hutnicze, w zależności od udziału granulowanego żużla wielkopiecowego, mają zróżnicowane wymagania dotyczące zawartości alkaliów. Dla cementów CEM III/A o zawartości żużla poniżej 49% masy całkowita zawartość alkaliów nie może być większa niż 0,95%. Norma dopuszcza dla tych cementów wyższą zawartość alkaliów do 1,10%, ale przy zawartości co najmniej 50% masy żużla w cemencie. Dla cementów hutniczych CEM III/B i CEM III/C całkowita zawartość alkaliów nie może przekraczać 2,00%.

Własności użytkowe cementów

Do podstawowych własności użytkowych cementów należą:

- wytrzymałość zaprawy po 28 dniach twardnienia (klasy cementu);
- tempo narastania wytrzymałości (wytrzymałość po upływie krótszego czasu);
- czas wiązania.

Cementy powszechnego użytku pod względem wytrzymałości na ściskanie dzielą się na trzy klasy: 32,5; 42,5; 52,5. Wytrzymałość cementu po wymieszaniu z wodą narasta w czasie. W tym zakresie wymagania dla poszczególnych klas cementu przedstawiono w tabeli.

Własności użytkowe cementów

Klasa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				Czas wiązania		Stałość objętości [mm]
	wczesna		normowa		początek [min]	koniec [godz]	
	2 dni	4 dni	28 dni				
32,5	-	≥ 16	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$	≥ 60	≤ 12	≤ 10
32,5R	≥ 10	-					
42,5	≥ 10	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$			
42,5R	≥ 20	-					
52,5	≥ 20	-	$\geq 52,5$	-	≥ 45	≤ 10	
52,5R	≥ 20	-					

Litera R oznacza wysoką wytrzymałość wczesną oznaczoną po 2 lub 4 dniach twardnienia.

Zaczyn cementowy

Zaczyn cementowy jest to mieszanina cementu z wodą. W początkowym okresie zaczyn cementowy jest gęstą zawiesiną cementu w wodzie. Struktura tej zawiesiny zależy od stosunku wody do cementu W/C i od uziarnienia cementu.

Zaczyn zmieszany z kruszywem tworzy beton. Własności zaczynu mają decydujący wpływ na właściwości betonu. Wpływ ten przejawia się w następujących cechach betonu:

- *właściwości świeżego betonu (czas wiązania, właściwa zawartość wody);*
- *właściwości betonu w procesie twardnienia (szybkość narastania wytrzymałości, wytrzymałość po 28 dniach, ciepło twardnienia, skurcz);*
- *trwałość betonu (stałość objętości, zawartość MgO , SO_3 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 , dodatków hydraulicznych lub pucolanowych).*

4.7 KOROZJA BETONU

W przypadku betonu wyróżnia się korozję siarczanową, chlorkową i węglanową.

4.7.1 Korozja siarczanowa

Niszczenie betonu wywołane oddziaływaniem obecnych w wodzie i ściekach siarczanów polega na tworzeniu się trudno rozpuszczalnych siarczanów i związanym z tym, wzroście objętości produktów reakcji. Duży wzrost objętość produktów korozyjnych prowadzi do powstania naprężeń mechanicznych w objętości materiału, a w konsekwencji beton ulega zniszczeniu mechanicznemu. Typowym przykładem korozji siarczanowej jest korozja etryngitowa - powstawaniu etryngitu towarzyszy zwiększenie objętości aż o 168%.

Korozja wywołana reakcjami rozpuszczonych w wodzie siarczanów zalicza się do najgroźniejszych w skutkach.

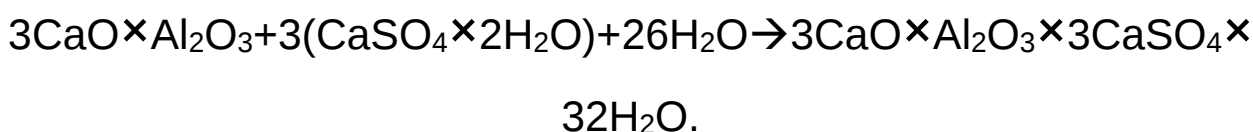
W pierwszej fazie wodorotlenek wapnia przechodzi w uwodniony siarczan wapnia:



Potem powstaje monosiarczanoglinian



lub etryngit



4.7.2 Korozja chlorkowa

Chlorki zawarte m.in. w wodzie morskiej czy wodach kopalnianych wywołują korozję chlorkową. Innym źródłem agresywnego działania chlorków są tzw. środki odladzające (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2) stosowane zimą w celu utrzymania właściwej nawierzchni dróg.

Działanie chlorków jest podwójnie niebezpieczne: następuje niszczenie betonu w wyniku reakcji jonów chlorkowych z produktami hydratacji cementu, a dodatkowo, znacznemu przyspieszeniu ulegają procesy **korozyjne stali zbrojeniowej**.

Ma to szczególne znaczenie w przypadku konstrukcji żelbetowych (mosty, wiadukty). Powstanie wżerów na powierzchni prętów stalowych powoduje znaczne zmniejszenie wytrzymałości całej konstrukcji żelbetowej, a w konsekwencji może doprowadzić do jej zniszczenia.

4.7.3 Korozja węglanowa

Dwutlenek węgla zawarty w powietrzu lub w roztworach wodnych wywołuje korozję węglanową betonu. Mechanizm niszczenia betonu polega na osłabieniu struktury zaczynu cementowego, co jest spowodowane wymywaniem produktu hydratacji - wodorotlenku wapnia.

Proces korozyjny przebiega dwuetapowo:

I. dwutlenek węgla reagując z wodorotlenkiem wapnia powoduje powstanie węglanu wapnia - CaCO_3 , który jest trudno rozpuszczalną substancją chemiczną. Prowadzi to do stopniowego zubożniania betonowej „otuliny” wokół prętów stalowych i stanowi zagrożenie dla stali zbrojeniowej (możliwość korozji w środowisku kwaśnym).

II. w wyniku dalszego działania dwutlenku węgla i wody na węglan wapnia tworzy się wodorowęglan wapnia - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, który jako substancja dobrze rozpuszczalna jest wmywany z betonu.

4.7.4 Wysoką odporność korozyjną betonu uzyskuje się przez:

- wykonanie odpowiednio szczelnego betonu (niska porowatość) o niskim wskaźniku wody do cementu (**w/c**),
- stosowaniu **właściwego rodzaju cementu** - cementy hutnicze, cementy z dodatkami (modyfikowane, cementy odporne na siarczany i cementy pucolanowe),
- wprowadzenie domieszek chemicznych - uszczelniających i uplastyczniających.

4.8. Podsumowanie

Po wykładzie student powinien znać i rozumieć następujące zagadnienia:

1. Najważniejsze reakcje związków nieorganicznych (tlenków, wodorotlenków, kwasów i soli) wchodzących w skład materiałów budowlanych: tlenki, wodorotlenki i sole wapnia oraz magnezu, krzemiany, gliniany, siarczany, węglany, litowce.
2. Budowę krzemianów z uwzględnieniem: alitu, belitu, celitu i braumilerytu.
3. Skład i właściwości szkła.
4. Mechanizm i reakcje otrzymywania wodorotlenku wapnia oraz reakcje $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z tlenkiem węgla(IV). Mechanizm reakcji rozpuszczania węglanu wapnia pod wpływem działania dwutlenku węgla i wody.
5. Mechanizm i reakcje otrzymywania gipsu oraz reakcje CaSO_4 z wodą.
6. Skład i właściwości klinkieru oraz cementu.
7. Reakcje hydratacji i karbonatyzacji składników cementu.
8. Rodzaje cementów i ich właściwości.
9. Rodzaje i skutki korozji betonu.

Wiedzę specjalistyczną o właściwościach mineralnych (nieorganicznych) materiałów budowlanych student może i powinien uzupełnić drogą zapoznania się z kartami charakterystyk poszczególnych substancji, materiałów i produktów, które są obowiązkowo umieszczane na stronach WWW ich producentów lub dystrybutorów.

Na przykład:

http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/wapnia_wodorotlenek.pdf

file:///C:/Users/Ja/Downloads/Karta_charakterystyki_Knauf_MP_Finish.pdf

https://www.lhoist.com/sites/lhoist/files/gor_wap_bud_hydr_classic_extra_pl3_5k129_0.pdf

https://www.megola.com.pl/download/wapno_karta_charakterystyki_wersja_2_014_02_06.pdf

https://www.lafarge.pl/sites/poland/files/atoms/files/karta_charakterystyki_dla_cementu_28032019.pdf

https://baza.atlas.com.pl/pliki/pl_5468_20190607_135610.pdf