

Wpływ napowietrzenia na odporność na karbonatyzację zapraw i trwałość mrozową betonów z cementów modyfikowanych TiO_2

dr inż. Julia Marczevska, prof. dr hab. inż. Wojciech Piasta, Katedra Technologii i Trwałości Betonu, Politechnika Świętokrzyska

1. Wprowadzenie

Ze względu na zwiększające się wymagania proekologiczne w przemyśle cementowym wprowadza się nowe materiały, których trwałość należy sprawdzić w warunkach zagrożenia w przewidywanych miejscach stosowania. Jednym z tych innowacyjnych materiałów jest cement z dodatkiem dwutlenku tytanu. Wprowadzony do cementu dwutlenek tytanu TiO_2 w odmianie polimorficznej anatazu ma właściwości fotokatalityczne [1]. Podczas ultrafioletowego promieniowania na zaczyn cementowy przyspiesza on utlenianie tlenków azotu aż do powstawania w nim jonów azotanowych, które reagują z wodorotlenkiem wapnia i innymi fazami zaczynu cementowego. Niebezpieczeństwo zanieczyszczenia powietrza tlenkami azotu wynika z faktu, że należą one do gazów cieplarnianych. Cementy z dodatkiem dwutlenku tytanu są przeznaczone do stosowania w obiektach zewnętrznych, np. betonach komunikacyjnych lub architektonicznych, w których dzięki promieniowaniu słonecznemu jest możliwe fotokatalityczne działanie TiO_2 . Z uwagi na powszechne występowanie dwutlenku węgla oraz zmiany wilgotności i w związku z nierozpoznaną trwałością kompozytów z innowacyjnymi cementami istnieje potrzeba zbadania ich wpływu na odporność na karbonatyzację. Pojedyncze wyniki badań [2] sygnalizują, że zastosowanie dwutlenku tytanu do cementu może powodować poprawę odporności na karbonatyzację, penetrację chlorków oraz przenikanie wody.

W związku z możliwością stosowania betonów z cementem z TiO_2 w konstrukcjach komunikacyjnych i możliwego zagrożenia nasycania betonu wodą opadową istnieje potrzeba zbadania odporności na niszczenie mrozowe w obecności roztworów chlorków.

2. Metody badań i materiały

Do badań użyto zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 52,5 R (TioCem®White), żuźlowego CEM II/A-S 42,5 R (TioCem®Grey) oraz dla porównania zwykłego portlandzkiego CEM I 42,5 R i popiołowego CEM II/B-V 42,5R bez dodatku TiO_2 . Stosunek w/c wszystkich zapraw wynosił 0,50. Połowa próbek z wszystkich zapraw została napowietrzona za pomocą domieszki napowietrzającej na bazie płynnej żywicy terpentynowej. Zawartość powietrza w świeżych zaprawach zbadana za pomocą metody ciśnieniowej wynosiła $11 \pm 1\%$ (tab. 1). Używając normowego piasku kwarcowego [3] wykonano zaprawy o proporcjach wagowych piasek:cement:woda 3:1:0,5.

Wykonano również betony o stosunku w/c = 0,36, które miały pełnić rolę betonów komunikacyjnych o klasie wytrzymałości na ściskanie nie mniejszej niż C35/45 oraz napowietrzeniu do zawartości powietrza nie mniejszej niż 5%. Zastosowano również superplastyfikator ze względu na niski stosunek w/c. Skład mieszanek betonowych przedstawiono

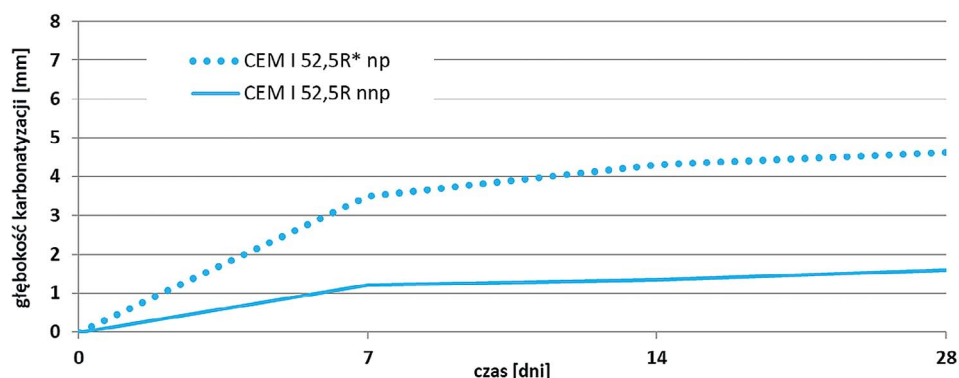
Tabela 1. Właściwości fizyczne świeżych zapraw oraz zapraw po 28 dniach dojrzewania

Zaprawa	Zawartość powietrza [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
CEM I 52,5R nnp	5,2	76,48	8,37
CEM I 52,5R np	10,8	43,64	6,47
CEM II/A-S 42,5R nnp	5,0	59,18	6,72
CEM II/A-S 42,5R np	11,4	37,91	5,86
CEM II/B-V 42,5 nnp	5,0	57,23	6,65
CEM II/B-V 42,5R np	11,2	35,76	5,23
CEM I 42,5R nnp	5,4	67,19	8,39
CEM I 42,5R np	11,0	47,81	6,92

*nnp – napowietrzona; np – nienapowietrzona

Tabela 2. Składy mieszanek betonowych i właściwości fizyczne stwardniałych betonów

Cementy użyte do betonów	CEM I 52,5R	CEM II/A-S 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM I 42,5R
Cement [kg/m ³]	390	390	390	390
Woda	140	140	140	140
Piasek	700	700	720	700
Kruszywo bazaltowe 2–8	738	740	760	740
Kruszywo bazaltowe 8–16	738	740	760	740
Domieszka napowietrzająca	1,35	1,90	2,16	1,26
Superplastyfikator	2,34	2,34	2,34	2,34
Zawartość powietrza w mieszance [%]	5,3	5,4	5,6	5,0
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	70,50	59,00	57,00	62,00
Klasa betonu	C 50/60	C 45/55	C 45/55	C 45/55
Nasiąkliwość [%]	3,50	3,70	3,95	3,75

Rys. 1. Zmiany średniej głębokości frontu karbonatyzacji w czasie w napowietrzanej i nienapowietrzanej zaprawie z cementu portlandzkiego białego z dwutlenkiem tytanu

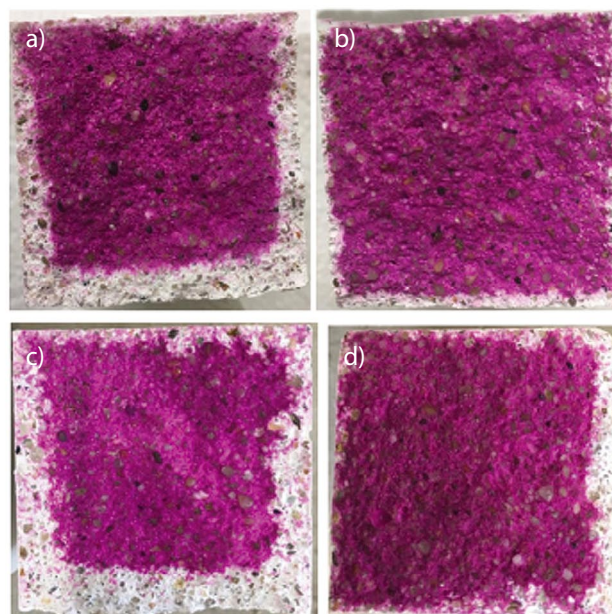
w tabeli 2, w której podano także wyniki badań zawartości powietrza w mieszankach betonowych, zbadanej za pomocą metody ciśnieniowej oraz wytrzymałości na ściskanie i nasiąkliwości wagowej zbadanych po 28 dniach dojrzewania betonu.

Wykonano badanie przyspieszonego procesu karbonatyzacji zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych (beleczki 40x40x160 mm) przy stężeniu CO₂ 1%, wilgotności powietrza 60±2% i temperaturze otoczenia 20±2°C według PN-EN 13295 oraz badanie mrozoodporności napowietrzonych betonów w roztworze 3% NaCl (próbki o wymiarze 150x150x75 mm) według PN-88/B-06250.

3. Wyniki badań

Wyniki badania głębokości karbonatyzacji zaprawy z cementu portlandzkiego białego z dwutlenkiem tytanu prowadzonego metodą przyspieszoną przedstawiono na rysunku 1. Po 14 dniach głębokość karbonatyzacji zaprawy napowietrzanej (np) była prawie trzykrotnie większa niż zaprawy nienapowietrzanej (nnp). W zaprawie nnp głębokość karbonatyzacji nie uległa zmianie między 14 a 28 dniem ekspozycji.

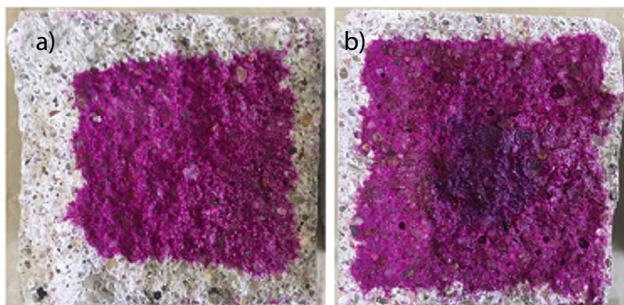
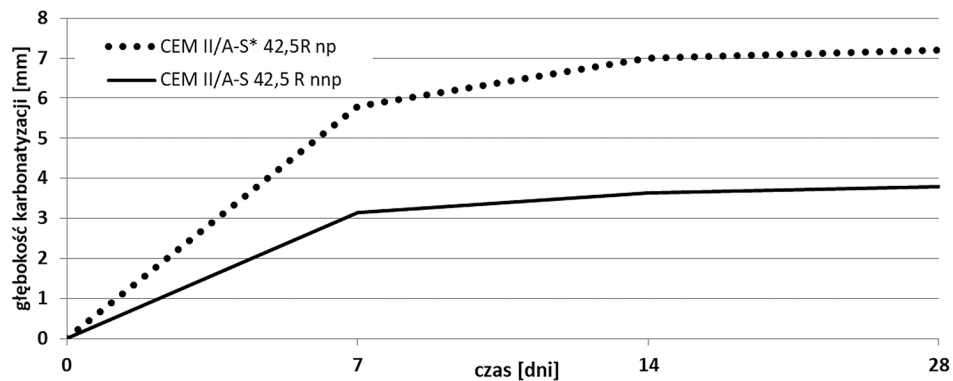
Obraz skarbonatyzowanych przekrojów par próbek napowietrzanej i nienapowietrzanej zaprawy z cementu CEM I 52,5 R (TioCem® White) przedstawiono na rysunku 2. Widoczny jest postęp karbonatyzacji w czasie, a także różnica między tempem korozji w napowietrzanej i nienapowietrzanej zaprawie.

**Rys. 2.** Głębokość karbonatyzacji zapraw z CEM I 52,5R (TioCem® White) po 7 dniach ekspozycji: a) zaprawa np b) zaprawa nnp; i po 28 dniach: c) zaprawa np d) zaprawa nnp

Średnią głębokość karbonatyzacji napowietrzanej i nienapowietrzanej zaprawy z cementu żuźlowego przedstawiono na rysunku 3. Natomiast przekroje próbek zapraw wybarwione fenoloftaleiną pokazano na rysunku 4.

Dla porównania wyniki badania głębokości skarbonatyzowanej napowietrzanej i nienapowietrzanej zaprawy z cementu

Rys. 3. Zmiany średniej głębokości frontu karbonatyzacji w czasie w napowietrzonej i nienapowietrzonej zaprawie z cementu portlandzkiego żuźlowego z dwutlenkiem tytanu



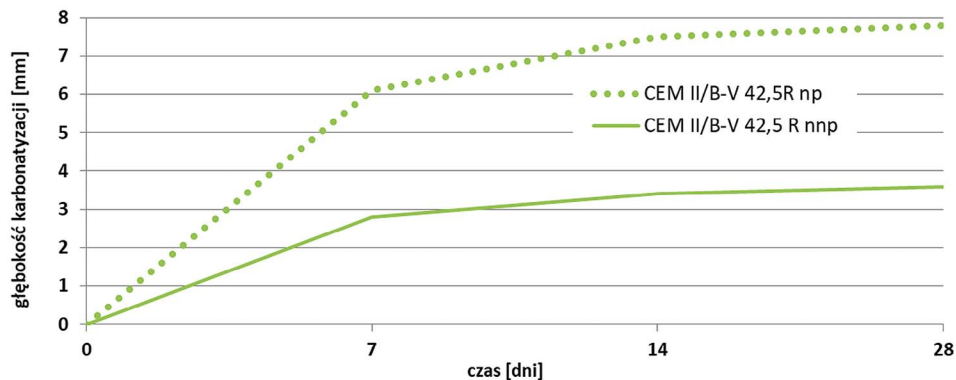
Rys. 4. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementu CEM II/A-S 42,5 R (TioCem® Grey) po 28 dniach ekspozycji: a) zaprawa np b) zaprawa nnp

popiołowego bez dodatku dwutlenku tytanu przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Natomiast głębokość karbonatyzacji zaprawy ze zwykłego cementu portlandzkiego 42,5 R przedstawiono za pomocą wykresu i fotografii odpowiednio na rysunkach 7 i 8.

W celu oceny wpływu stosowanych cementów i dodatku TiO_2 na przebieg i zakres karbonatyzacji zapraw napowietrzonych krzywe średnich głębokości karbonatyzacji zaprawy przedstawiono na rysunku 9. Karbonatyzacja we wszystkich czterech zaprawach postępowała najintensywniej przez pierwsze 7 dni. Należy podkreślić wyraźnie większą głębokość karbonatyzacji zapraw z cementami z dodatkami niż z cementami portlandzkimi. Zaprawy oznaczone na wykresie za pomocą * zawierają dodatek TiO_2 .

Wyniki pomiarów wagowego złuszczenia powierzchniowego napowietrzonych betonów pokrytych 3 mm warstwą 3% roztworu NaCl i poddanych 56 cyklom zamrażania/rozmarzania przedstawiono na rysunku 10.

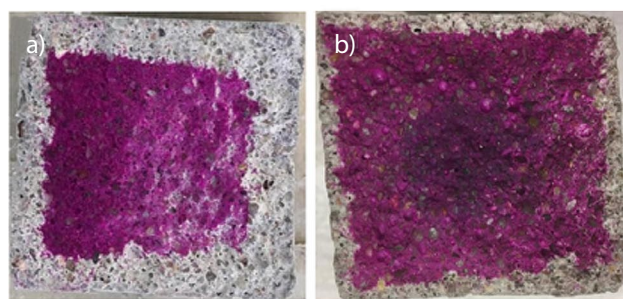
Rys. 5. Zmiany średniej głębokości frontu karbonatyzacji w czasie w napowietrzonej i nienapowietrzonej zaprawie z cementu popiołowego bez dodatku TiO_2



Dla próbek betonu z cementu portlandzkiego białego z dodatkiem TiO_2 stwierdzono niezwykle małą masę złuszczenia przez cały okres badania. Wyniki badania złuszczeń betonów z cementu portlandzkiego 42,5R i żuźlowego są porównywalne. Nieznacznie szybciej zachodzi złuszczenie powierzchni próbek betonu z cementu popiołowego nie zawierającego TiO_2 .

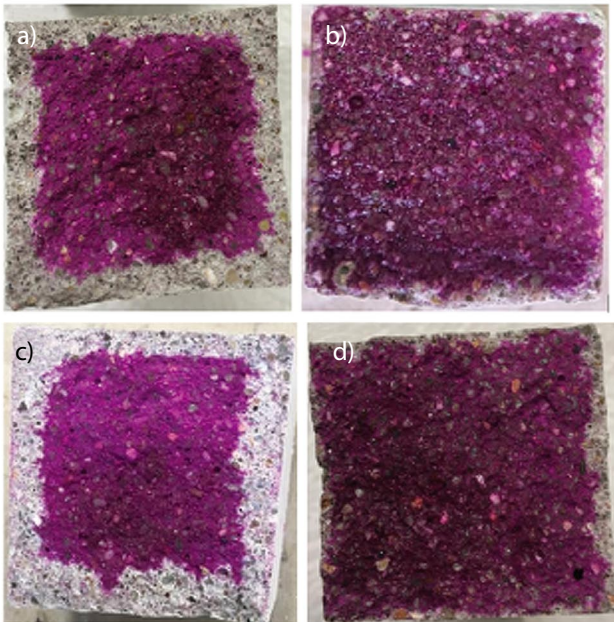
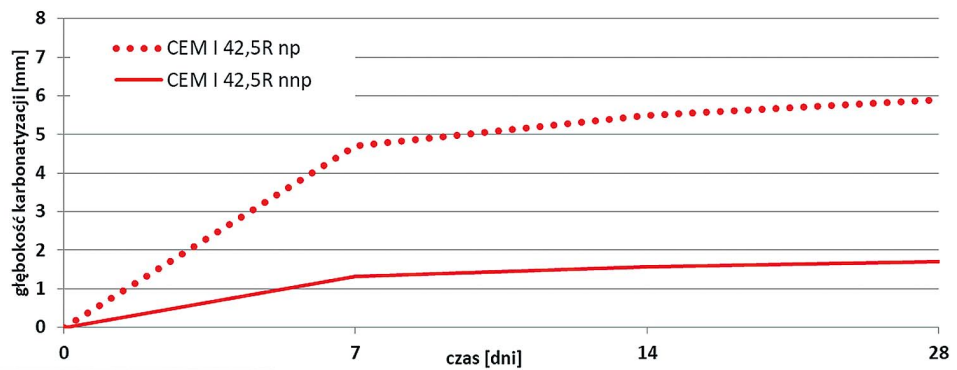
4. Analiza wyników badań i dyskusja

Dla zapraw z wszystkich badanych cementów (rys. 1, 2, 3) obserwowany jest wyraźnie mniejszy obszar zabarwienia przez fenoloftaleinę nieskarbonatyzowanych części przekrojów zapraw napowietrzonych niż nienapowietrzonych. Na zdjęciach przekrojów zapraw napowietrzonych można zauważyć, że po 28 dniach lokalna głębokość karbonatyzacji zaprawy przekracza nawet 10 mm, np. zapraw z cementów CEM II/A-S 42,5R oraz CEM I 42,5R. Również



Rys. 6. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementu CEM II/B-V 42,5R po 28 dniach ekspozycji: a) zaprawa np b) zaprawa nnp

Rys. 7. Zmiany średniej głębokości frontu karbonatyzacji w czasie w napowietrzonej i nienapowietrzonej zaprawie z cementu portlandzkiego

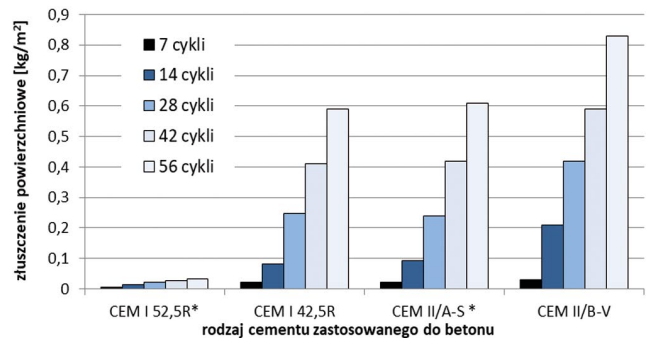
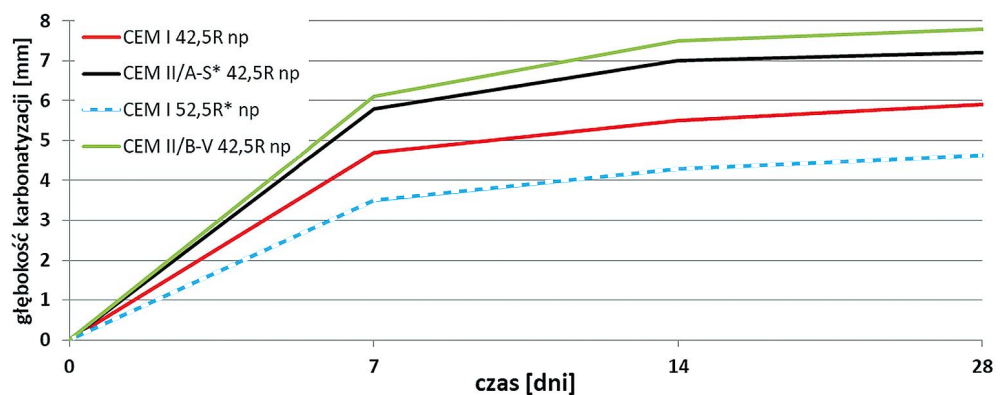


Rys. 8. Głębokość karbonatyzacji zapraw z cementu CEM I 42,5 R po 7 dniach ekspozycji: a) zaprawa np b) zaprawa nnp; oraz po 28 dniach: c) zaprawa np d) zaprawa nnp

w publikacji [4] stwierdzono, że napowietrzenie betonów zawierających popiół lotny przyspiesza karbonatyzację proporcjonalnie do zawartości powietrza.

Według autorów niniejszego artykułu widoczny wpływ napowietrzenia na tempo karbonatyzacji mogą częściowo wyjaśniać dwa zjawiska. Po pierwsze – już podczas hydratacji cementu w napowietrzanej świeżej zaprawie, gdzie tworzy się pęcherzyk powietrza, dochodzi do reakcji dwutlenku węgla z jonami wapnia, powodując szybkie wytrącenie się przede

Rys. 9. Zmiany średniej głębokości i frontu karbonatyzacji w czasie w napowietrzonych zaprawach z badanych cementów



Rys. 10. Wagowe łuszczenie powierzchniowe dla wszystkich badanych betonów; * – cementy zawierające dwutlenek tytanu

wszystkim w otoczce pora powietrznego kalcytu z powodu jego bardzo małej rozpuszczalności – znacznie mniejszej niż portlandytu [5]. W publikacji [6] stwierdzono, że z wyjątkiem sorpcyjności transport masy w betonie napowietrzonym zachodzi szybciej niż w betonie nienapowietrzonym. Gazoprzepuszczalność napowietrzonego betonu badana dla tlenu jest większa niż w przypadku betonu nienapowietrzonego z powodu większej przepuszczalności stref przejściowych por powietrzny-zaczyn cementowy oraz możliwego nakładania się na siebie tych stref. Zatem można przypuszczać, że przepuszczanie dwutlenku węgla jest również większe w przypadku betonu napowietrzonego. Wyniki badań własnych wskazują również na istotny wpływ rodzaju cementu (rys. 7) na odporność na karbonatyzację. Ogólnie występuje zasada, że mniejsza zawartość portlandytu oraz niższa wartość pH w roztworze znajdującym się w porach kapilarnych przyspieszają proces karbonatyzacji. Dlatego w zaprawach z cementów zawierających żużel wielkopiecowy lub

popiół lotny głębokość i tempo karbonatyzacji są największe (rys. 4, 6). W zaprawie z białego cementu portlandzkiego o wysokiej klasie wytrzymałości (52,5R) głębokość skarbonatyzowania była najmniejsza (rys. 2, 9).

Podsumowując, autorzy podkreślają, że zarówno w przypadku zapraw napowietrzonych, jak i nienapowietrzonych nie stwierdzono, aby dwutlenek TiO_2 wpływał negatywnie na odporność na karbonatyzację. Zastosowanie cementu białego portlandzkiego klasy 52,5R do betonu napowietrzonego z kruszywem bazaltowym przyniosło bardzo dobry efekt powolnego powierzchniowego łuszczenia przy badaniu odporności mrozowej betonu w roztworze NaCl. Wysoka trwałość mrozowa betonu z cementem portlandzkim białym 52,5R może wynikać z wysokiej klasy wytrzymałości betonu, nieco niższej nasiąkliwości wagowej [7] oraz dużej zawartości krzemianów wapnia w klinkierze cementu białego [8]. Wysoka wytrzymałość sugeruje mniejszą porowatość kapilarną, będącą drogą do transportu wody lub roztworu NaCl, biorących udział w niszczeniu betonu podczas zamrażania i rozmrażania. Na podstawie wyników badań nie stwierdzono istotnego wpływu dwutlenku TiO_2 na szybkość niszczenia mrozowego w roztworze NaCl. Zarówno w przypadku cementów portlandzkiego i portlandzkiego żuźlowego z dodatkiem TiO_2 wpływ tego tlenku ma charakter neutralny.

5. Podsumowanie

- Zastosowanie dodatku dwutlenku tytanu do cementów portlandzkiego białego i portlandzkiego żuźlowego

nie wpływa na postęp karbonatyzacji zapraw napowietrzonych i nienapowietrzonych. W przeciwieństwie do napowietrzenia, które istotnie przyspiesza karbonatyzację i zwiększa jej głębokość w zaprawach ze wszystkich badanych cementów.

- Rodzaj zastosowanego cementu ma istotne znaczenie dla odporności zapraw na karbonatyzację. Tempo i głębokość karbonatyzacji zapraw z cementów portlandzkich żuźlowego i popiołowego były znacząco większe niż zapraw z cementów portlandzkich zwykłego i białego.
- Betony z cementami zawierającymi tlenek tytanu nie ulegały szybszemu niszczeniu mrozowemu w roztworze 3% NaCl niż betony z pozostałymi badanymi cementami.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bianchi C. L., Sacchi B., Capelli S., Pirola C., Cerrato G., Morandi S., Capucci V., *Environ. Sci. Pollut. R.* 25 (21) (2018) 20348–20353
- [2] Feng S., Liu F., Fu X., Peng X., Zhu J., Zeng Q., Song J., *Ceramics International*, Vol 45 (17) Part B, (2019) 23061–23069
- [3] PN EN 196-1 Metody badania cementu
- [4] Jackiewicz-Rek W., Woyciechowski P., *Cement Wapno Beton* 5/2011, str. 249–256
- [5] Ley M. T., Chancey R., Juenger M., Folliard K. J., *Cement and Concrete Research* 39 (2009), str. 417–425
- [6] Wong H. S., Pappas A. M., Zimmerman R. W., Buenfeld N. R., *Cement and Concrete Research* 41 (2011), str. 1067–1077
- [7] Wawrzeniuk J., Molendowska A., Kłak A., 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 471 032023 (2019)
- [8] Kurdowki W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010
- [9] Wawrzeniuk J., Molendowska A., Kłak A., *The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering* 11(1)2016, str. 35–42