

**Bogdan LANGIER, Alina PIETRZAK**

Politechnika Częstochowska

## INNOWACYJNE CEMENTY STOSOWANE W TECHNOLOGII BETONU

Zapewnienie trwałości i estetyki obiektom budowlanym, a także problematyka ochrony środowiska są jednymi z ważniejszych czynników towarzyszących poszukiwaniom nowoczesnych technologii. W opracowaniu omówiono podział i właściwości cementów portlandzkich powszechnego użytku oraz innowacyjnych cementów, takich jak cementy napowietrzające beton oraz cementy z dodatkiem dwutlenku tytanu. Przedstawiono również wyniki badań własnych cementu TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R i cementu portlandzkiego CEM I 42,5R w oparciu o testy wykonane na beleczkach z zaprawy normowej.

**Słowa kluczowe:** beton, cement portlandzki, cementy napowietrzające beton, TioCem<sup>®</sup>

### WPROWADZENIE

Działalność człowieka, w zasadzie w mniejszym bądź większym stopniu, wpływa na otaczające nas środowisko przyrodnicze. Bardzo istotne staje się więc zrozumienie konsekwencji działań, racjonalne kształtowanie środowiska, a przede wszystkim odpowiednie gospodarowanie jego zasobami.

Najpowszechniej stosowanym materiałem konstrukcyjnym, który jednocześnie w efektywny sposób kształtuje wizerunek współczesnej architektury, jest beton. Biorąc pod uwagę składniki wchodzące w skład mieszanki betonowej, można stwierdzić, że beton jest materiałem przyjaznym dla środowiska. Jednak zapotrzebowanie, skala, na jaką jest produkowany, stanowi duże obciążenie otaczającego nas środowiska przyrodniczego [1, 2]. Zasadniczy wpływ na wielkość tego obciążenia ma rodzaj i ilość użytego cementu, co związane jest z dużą emisją CO<sub>2</sub> przy produkcji klinkieru portlandzkiego. Zmniejszenie obciążenia betonu można uzyskać w wyniku optymalizacji składu mieszanki betonowej poprzez zwiększenie udziału dodatków mineralnych w składzie cementu, a tym samym zmniejszenie udziału klinkieru. W ostatnich latach można zaobserwować wzrost produkcji cementów wieloskładnikowych, zawierających więcej niż jeden dodatek mineralny. Podział cementów, skład oraz stawiane im wymagania zostały przedstawione w normie PN-EN 197-1:2012 Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczącej cementów powszechnego użytku [3].

## 1. CEMENTY POWSZECHNEGO UŻYTKU

W zależności od zawartości głównych składników w normie PN-EN 197-1 cementy powszechnego użytku zostały podzielone na pięć rodzajów: CEM I - cement portlandzki, CEM II - cement portlandzki wieloskładnikowy, CEM III - cement hutniczy, CEM IV - cement pucolanowy, CEM V - cement wieloskładnikowy. W tabeli 1 przedstawiono podział ze względu na zawartość składników głównych, innych niż klinkier portlandzki (dodatki mineralne).

Tabela 1. Podział cementów powszechnego użytku wg PN-EN 197-1 z uwagi na zawartość dodatków mineralnych

Nazwa cementu	Oznaczenie wg PN-EN 197-1	Zawartość dodatku mineralnego [%]
cement portlandzki	CEM I	–
cement portlandzki wieloskładnikowy	CEM II/A CEM II/B	6÷20 21÷35
cement hutniczy	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	36÷65 66÷80 81÷95
cement pucolanowy	CEM IV/A CEM IV/B	11÷35 36÷55
cement wieloskładnikowy	CEM V/A CEM V/B	36÷60 62÷80

Dodatki mineralne stosowane jako składniki główne cementów powszechnego użytku to: granulowany żużel wielkopiecowy (S), popiół lotny krzemionkowy (V), popiół lotny wapienny (W), pucolana naturalna (P), pucolana przemysłowa (Q), łupek palony (T), wapień (L, LL), pył krzemionkowy (D).

Z grupy 27 cementów powszechnego użytku norma PN-EN 197-1 wyróżnia grupę cementów specjalnych, które spełniają dodatkowe wymagania dotyczące cech użytkowych. Cechy te umożliwiają projektowanie i wykonywanie konstrukcji betonowych o dużej trwałości dla warunków oddziaływań destrukcyjnych. Norma PN-EN 197-1 wyróżnia trzy rodzaje cementów specjalnych, tj.: cementy o niskim cieple hydratacji (LH), cementy o wysokiej odporności na siarczany (HSR) i cementy niskoalkaliczne (NA) [3, 4].

## 2. INNOWACYJNE SPOIWA CEMENTOWE W TECHNOLOGII BETONU

Betony narażone są na różnorodne oddziaływanie środowiska, m.in. na agresję chemiczną, oddziaływanie wilgoci i mrozu. Naukowcy na całym świecie dążą do ulepszenia składu mieszanki betonowej między innymi poprzez znalezienie cementów o charakterystycznych właściwościach fizykochemicznych i specyficznych zastosowaniach nieobjętych obowiązującymi normami. Do grupy innowacyjnych cementów o specjalnych właściwościach można zaliczyć m.in. cementy napowietrzające beton oraz cementy fotokatalityczne (cementy z dodatkiem  $TiO_2$ ).

## 2.1. Cementy napowietrzające beton

Mrozoodporność betonu, ze względu na panujące w Polsce warunki klimatyczne, jest jedną z głównych cech użytkowych kształtujących trwałość konstrukcji betonowych [5]. Minimalne napowietrzenie betonu ze względu na jego mrozoodporność wg PN-EN 206-1 dla klas ekspozycji XF2÷XF4 (agresja mrozu) wynosi 4%. Obecnie najbardziej efektywnym rozwiązaniem stosowanym w celu poprawy mrozoodporności betonu jest jego napowietrzanie poprzez modyfikację struktury porowatości matrycy cementowej przez wprowadzenie domieszki napowietrzającej do mieszanki betonowej [5, 6].

Uzyskanie jednak odpowiednio napowietrzonego betonu, zawierającego w składzie cement o dużej zawartości dodatków mineralnych, jest bardzo trudne i wymaga odpowiedniego doboru ilości i rodzaju domieszki napowietrzającej. Domieszki napowietrzającą dobiera się w zależności od rodzaju i ilości dodatków mineralnych zawartych w składzie cementu [7, 8].

Innowacyjną metodą napowietrzania mieszanki betonowej jest zastosowanie cementu napowietrzającego, który charakteryzuje się tym, że zawiera w swoim składzie określony rodzaj i ilość domieszki napowietrzającej. Taką możliwość uwzględniają normy amerykańskie ASTM C 150 i ASTM C 595, klasyfikujące odmiany A cementów napowietrzających [5].

W Polsce problemem mrozoodporności betonów wykonanych z cementów zawierających większe ilości dodatków mineralnych (CEM II ÷ CEM V) zajmują się naukowcy w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju pt. „Innowacyjne cementy napowietrzające beton”. Uzyskane wyniki badań oraz relacjonujące je publikacje [8-10] świadczą o tym, że wprowadzenie domieszki napowietrzającej do składu cementu skutkuje wyraźnym obniżeniem normowej wytrzymałości mechanicznej zaprawy w porównaniu z cementem bez dodatków mineralnych. Fakt ten należy uwzględnić przy projektowaniu produktu i procesu technologicznego. Uzyskujemy jednak cement napowietrzający beton, dzięki któremu jesteśmy w stanie zapewnić odpowiednie napowietrzenie mieszanki betonowej, co w rezultacie daje nam kompozyt odporny na cykliczne zmiany temperatury (zamrażanie i rozmrażanie) [7].

## 2.2. Cementy z dodatkiem dwutlenku tytanu

Nowoczesnym produktem umożliwiającym pod względem ekologicznym wykorzystanie betonu jest opracowany przez grupę Heidelberg Cement - cement TioCem<sup>®</sup> [11], dostępny w dwóch odmianach (CEM II/A-S 42,5R i CEM I 52,5R), który w swoim składzie zawiera nanometryczny dwutlenek tytanu w odmianie polimorficznej anatazu, posiadający właściwości fotokatalityczne. Zastosowanie TioCem<sup>®</sup> w składzie mieszanki betonowej umożliwia redukcję szkodliwych związków obecnych w powietrzu otaczającym daną budowlę betonową, a także usuwanie zanieczyszczeń pokrywających z upływem lat betonowe powierzchnie budynków i konstrukcji inżynierskich.

Zawarty w cemencie TioCem<sup>®</sup> nanokrystaliczny dwutlenek tytanu, poddany oddziaływaniu promieni UV, ulega aktywacji. W dalszej fazie tego procesu, w obec-

ności wody opadowej na powierzchni betonu, w którego skład wchodzi cement zawierający dodatek  $\text{TiO}_2$ , tworzą się rodniki wodorotlenowe OH<sup>-</sup> o silnych właściwościach utleniających. Zostaje wtedy przyspieszony naturalny proces utleniania, wzmagający rozpad szkodliwych związków zawartych w powietrzu otaczającym obiekt budowlany, jak również związków zanieczyszczających powierzchnię betonu. Jak podkreślają autorzy prac [12, 13], niezmiernie istotny jest fakt, iż dwutlenek tytanu jako fotokatalizator nie ulega zużyciu podczas zachodzących reakcji, co sprawia, że wymienione procesy są długotrwałe i odnawialne. Jest to niezwykle ważne ze względów ekonomicznych i estetycznych.

Warto podkreślić, że oprócz redukcji zanieczyszczeń w powietrzu przez aktywne powierzchnie betonu wykonane z użyciem cementu TioCem<sup>®</sup> beton ten posiada także właściwości samooczyszczania się. Według [14], degradacji ulegają niemal wszystkie substancje organiczne, mogące znaleźć się na powierzchni betonu, takie jak: aerozole, tłuszcze, oleje, pyły czy ptasie odchody. Proces samooczyszczania się powierzchni jest możliwy dzięki superhydrofilowym właściwościom nanokryształicznego dwutlenku tytanu. Pod wpływem promieniowania UV kąt zwilżania powierzchni  $\text{TiO}_2$  maleje niemal do zera, co prowadzi do równomiernego pokrycia powierzchni betonu cienką warstwą wody, tworzącym płaszczyznę poślizgu dla usuwanych zanieczyszczeń [11, 14, 15].

Głównym celem badań własnych przeprowadzonych na cemencie TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5 R było określenie jego podstawowych właściwości. Opracowano program badawczy obejmujący wyznaczenie:

wytrzymałości na ściskanie beleczek wykonanych z zaprawy normowej na bazie cementu TioCem<sup>®</sup> 42,5R po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania; nasiąkliwości oraz mrozoodporności dla 25 cykli zamrażania i rozmrażania.

W celach porównawczych badania przeprowadzono również dla beleczek wykonanych z zaprawy normowej na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R.

Wyniki badań eksperymentalnych zamieszczono w tabeli 2.

W badaniu wytrzymałości na zginanie uzyskano wyższą dwudniową średnią wytrzymałość na zginanie zaprawy wykonanej z cementu zawierającego dodatek dwutlenku tytanu. Wynosiła ona po dwóch dniach 5,4 MPa, natomiast dla zaprawy z cementu CEM I 42,5R wynosiła 4,3 MPa. W badaniu wytrzymałości na zginanie po 7 i 28 dniach stwierdzono porównywalne wyniki średniej wytrzymałości na zginanie.

Średnia wytrzymałość na ściskanie beleczek wykonanych na bazie cementu TioCem<sup>®</sup>, badana po dwóch dniach dojrzewania, wynosiła 32,3 MPa, natomiast dla cementu portlandzkiego CEM I 42,5R była znacznie niższa i uzyskała wartość 20,5 MPa. W badaniu wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach stwierdzono porównywalne wyniki średnich wytrzymałości na ściskanie dla obu badanych cementów.

W badaniu mrozoodporności metodą bezpośrednią stwierdzono, że spadek wytrzymałości na ściskanie wynosił 18,6% dla zaprawy, w której składzie zawierał się cement z dodatkiem dwutlenku tytanu (CEM II/A-S 42,5R), natomiast dla zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 42,5R spadek wytrzymałości na ściskanie wynosił aż 39,4%.

Tabela 2. Podstawowe właściwości cementu TioCem<sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R i cementu portlandzkiego CEM I 42,5R na beleczkach z zaprawy normowej

Właściwość		Wyniki badań		Wymagania wg PN-EN 197-1 dla cementów klasy 42,5R
		cement TioCem <sup>®</sup> CEM II/A-S 42,5R	cement portlandzki CEM I 42,5R	
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	po 2 dniach	5,4	4,3	–
	po 7 dniach	6,1	6,9	–
	po 28 dniach	7,4	7,5	–
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	po 2 dniach	32,3	20,5	≥ 20,0 MPa
	po 7 dniach	43,5	45,0	–
	po 28 dniach	52,5	50,6	≥ 42,5 MPa ≤ 62,5 MPa
Mrozoodporność	średni spadek wytrzymałości na ściskanie [%]	18,6	39,4	–
	średni spadek masy [%]	0,18	0,69	–

Procentowy ubytek masy dla beleczek wykonanych z zaprawy na bazie cementu z dwutlenkiem tytanu wynosił 0,18%, natomiast dla beleczek wykonanych z zaprawy na bazie cementu portlandzkiego 0,69%. Świadczy to o wyraźnie korzystniejszym zachowaniu się podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania zaprawy na bazie cementu TioCem<sup>®</sup>.

## PODSUMOWANIE

Wprowadzenie na rynek budowlany innowacyjnego cementu napowietrzającego beton umożliwił szersze stosowanie cementów z dodatkami, co jest ważne dla gospodarki kraju z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego. Przy produkcji cementów z dodatkami mineralnymi zużywa się bowiem mniej klinkieru portlandzkiego, co związane jest z mniejszą emisją CO<sub>2</sub>.

Powierzchnie betonowe wykonane z cementu TioCem<sup>®</sup>, dzięki zawartości fotokatalizatora w postaci nanometrycznego dwutlenku tytanu, aktywnie wpływają na poprawę jakości powietrza przez zmniejszenie stężenia szkodliwych tlenków azotu, pochodzących ze spalania paliwa przez pojazdy drogowe oraz wykazują właściwości samoczyszczące się, co ma również niezaprzeczalnie duże znaczenie estetyczne oraz ekonomiczne.

Cement TioCem<sup>®</sup> spełnia wymagania normy PN-EN 197-1. Jego właściwości fizyczne i mechaniczne pozwalają na stosowanie go w produkcji betonu i elementów prefabrykowanych na tych samych zasadach co cement standardowy powszechnego użytku. Postępowanie takie zatem wpisuje się doskonale w filozofię zrównoważonego rozwoju budownictwa.

## LITERATURA

- [1] Langier B., Halbiniak J., Adamus J., Investigation of frost resistance of fly ash concrete with air-entraining admixture, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 2015, 16/3, 1160.
- [2] Pietrzak A., Environment-friendly technologies in the construction industry as an example of “green concrete” - the use of sewage sludge for the production of concrete, *Construction of Optimized Energy Potential* 2014, 1(13), 86-93.
- [3] PN-EN 197-1: 2012 Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [4] Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Nocuń-Wczelik W., Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
- [5] Garbacik A., Giergiczny Z., Golda A., Dziuk D., Ostrowski M., Cementy napowietrzające beton, *Materiały Budowlane* 2015, 10, 102-105.
- [6] Halbiniak J., Langier B., The characterization of porosity and Frost resistance of concrete with fly ashes modified, *Advanced Materials Research* 2014, 10-20.
- [7] Szwabowski J., Cementy napowietrzające beton - nowa perspektywa trwałości betonu, *Magazyn Autostrady* 2015, 10, 24-25.
- [8] Łązniewska-Piekarczyk B., Szwabowski J., Miera P., Mrozoodporność betonu z innowacyjnym cementem napowietrzającym w aspekcie zmiennej temperatury mieszanki betonowej, *Magazyn Autostrady* 2015, 8-9, 33-37.
- [9] Łązniewska-Piekarczyk B., Szwabowski J., Stability of air-content in the case of innovative air-entraining Portland multicomponent cement, 7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering, *Procedia Engineering* 2015, 108, 559-567.
- [10] Giergiczny Z., Baran T., Najduchowska M., Ostrowski M., Cements for frost resistant concrete, *Materiały ICCI, Pekin* 2015.
- [11] [www.tiocem.pl](http://www.tiocem.pl)
- [12] Bolte G., Innovative building materials - reduction of pollutants with TioCem, *ZKG International* 2009, 62, 1.
- [13] Bolte G., Photocatalysis in cement - bonded materials, *Cement International* 2005, 3, 3.
- [14] Guerrini G.L., Photocatalytic cementitious Materials - Situation, Challenges and Perspectives, *World Cement* 2010.
- [15] Pietrzak A., Adamus J., Langier B., Application of titanium dioxide in cement and concrete technology, *Key Engineering Materials* 2015, 687, 243-249.

## INNOVATIVE CEMENT USED IN CONCRETE TECHNOLOGY

**Ensuring durability and aesthetics of construction facilities, as well as environmental issues are very important factors associated with the search for modern and innovative materials and technologies. The article discusses the classification and properties of Portland consumer cements and innovative cements such as cements for aeration of concrete and cements with the addition of titanium dioxide. The test results of TioCem® CEM II/A-S 42.5 and Portland CEM I 42.5 cements are presented that were based on experiments performed with the usage of bars made of standardized mortar.**

**Keywords:** concrete, Portland cements, air entraining cements, TioCem®