

BETONY NOWEJ GENERACJI Z PROSZKÓW REAKTYWNYCH

CONCRETE NEW GENERATION WITH REACTIVE POWDERS

Stefania GRZESZCZYK
Politechnika Opolska, Opole

Streszczenie

W artykule na podstawie obszernego przeglądu literatury przedstawiono charakterystykę nowej generacji kompozytów na bazie cementów stosowanych w konstrukcjach inżynierskich i rehabilitacji budowli. Omówiono rolę cementu, mikro-wypełniaczy, superplastyfikatorów i włókien w tych kompozytach tj. czynników pozwalających na maksymalne upakowanie cząstek w matrycy cementowej i minimalną objętość porów oraz wzrost wytrzymałości na zginanie kompozytu.

Szczególne uwagi zwrócono na kompozyty z proszków reaktywnych (Reactive Powder Concrete) w których zastąpiono kruszywo grube zmielonym kwarcem i piaskiem. Takie kompozyty zawierają aktywne mikro-wypełniacze a stosowane najnowszej generacji superplastyfikatory pozwalają na obniżenie stosunku wodno cementowego w kompozycie aż do 0.2. Natomiast dodatek włókien stalowych pozwala na znaczne zwiększenie wytrzymałości na zginanie.

Przedstawiono znakomite właściwości Ductalu - kompozytu z proszków reaktywnych, który przy wytrzymałości na ściskanie od 180 do 230 MPa osiąga wytrzymałość na rozciąganie 30 do 50 MPa. Jego stosowanie umożliwia tworzenie cienkich profili i znacznych rozpiętości elementów konstrukcyjnych, wysokich lekkich i smukłych, jednocześnie trwałych i odpornych na korozję. W pracy podano kilka przykładów zastosowania Ductalu w praktyce.

Słowa kluczowe: beton, cement, kompozyty z proszków reaktywnych, ductal.

Abstract

Based on a broad literature review, this paper presents characteristics of new generation composites on the basis of cements which are applied in engineering structures and in rehabilitation of structures. The role of cement, microfillers, superplasticizers and fibers in the above stated composites i.e. factors which allow the maximum packing of particles in the cement matrix and a minimum pore volume, and the increase of composite bending strength, have been discussed. Special attention was paid to Reactive Powder Concrete in which coarse aggregate was replaced by ground quartz and sand. Such composites contain active microfillers and the applied new generation superplasticizers allow to decrease the water-cement ratio in the composite up to 0.2. Whereas, steel fibre additive allows to significantly improve the bending strength.

The paper presents the properties of the excellent Ductal – a composite from Reactive Powder Concrete, which at compressive strength from 180 to 230 MPa achieves the tensile strength of 30 to 50 MPa. Its application allows to create slim profiles and tall light and slender, and simultaneously durable and corrosion-resistant structural elements of considerable span. This papers gives a few examples of Ductal application in practice.

Keywords: concrete, cement, composites from reactive powders, ductal.

1. WPROWADZENIE

Rozwój technologii materiałów kompozytowych na bazie cementu w celu otrzymania materiałów o lepszych parametrach użytkowych (zwiększonej wytrzymałości i trwałości) związany jest przede wszystkim z modyfikacją mikrostruktury tych materiałów umożliwiającą zmniejszenie porowatości. Wzorem do naśladowania są materiały ceramiczne, w których uzyskuje się maksymalną gęstość i minimalną porowatość poprzez odpowiednie zabiegi technologiczne. Jedną z cech różniącą matrycę cementową od ceramiki jest występowanie w matrycy porów w szerokim zakresie wielkości.

Reakcja cementu z wodą prowadzi do powstania uwodnionych faz glinianów i krzemianów wapniowych [1]. Zhydratyzowane fazy w postaci koloidalnego żelu mają dużą powierzchnię właściwą rzędu $10^2 - 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ [2]. Dla uzyskania zawiesiny dostatecznie płynnej dla potrzeb formo-

wania materiału, niezbędny jest nadmiar wody. Czynnik ten oraz fakt, że cząstki cementu są słabo zdyspergowane oraz nadmiernie sflokulowane i tym samym niedostatecznie upakowane, a także otoczone zaokludowanym powietrzem sprawia, że wytwarza się makroskopowa porowatość. Porowatość całkowita utwardzonego materiału mieści się zwykle w granicach 25-35% objętościowych i stanowi kompromis pomiędzy rozmiarami porów od kilku nanometrów (pory żelowe) do kilku milimetrów. Pory żelowe w znacznym stopniu wpływają na porowatość całkowitą. Okazuje się jednak, że niewielka liczba dużych porów w znacznym stopniu wpływa na wytrzymałość materiału [3]. W obecności tych porów fazy żelowe mogą tylko nieznacznie wpłynąć na ten parametr [4]. Idealna struktura zaczynu cementowego powinna zawierać ziarna cementu upakowane tak silnie jak tylko możliwe, bez defektów makroskopowych przy minimalnej ilości żelu hydratów między ziarnami.

2. ROZWÓJ TECHNOLOGII KOMPOZYTÓW NA BAZIE CEMENTU

Modyfikacja mikrostruktury matrycy cementowej umożliwiająca zmniejszenie jej porowatości, jest podstawą rozwoju technologii wysokowartościowych kompozytów cementowych. Wiąże się z otrzymaniem maksymalnego upakowania cząstek w zaczynie, minimalną objętością porów oraz wyeliminowaniem makroskopowych odległości między ziarnami. Jedno z ostatnich podejść do tego zagadnienia opiera się na zdyspersgowaniu ziarn cementu przy niskim w/c poprzez zastosowanie superplastyfikatorów. Jednak metoda ta nie zapewnia uzyskania dostatecznej poprawy wytrzymałości na rozciąganie kamienia cementowego, pozwala jedynie na uzyskanie wytrzymałości na zginanie do 20 MPa [2]. Pozostaje nadal duża porowatość makroskopowa związana z obecnością wnikaającego powietrza oraz z niedostatecznym upakowaniem cząstek.

Zwiększenie upakowania cząstek w mikrokompozytach na bazie cementu jest osiągnięte poprzez włączenie bardzo drobnych cząstek (pyły krzemionkowe o średniej średnicy cząstek 0,1 μm , drobno zmielone żużle wielkopieczowe, popioły lotne itp.) pomiędzy ziarna cementu, które efektywnie zmniejszają odległości międzycząsteczkowe [5]. Wbudowanie małych cząstek w strukturę zaczynu wymaga zastosowania specjalnych technik mieszania komponentów. Gęsto upakowane struktury kompozytów na bazie cementu (DSP – densified with small particles) otrzymuje się przy w/c w zakresie od 0,18 do 0,22. W tych warunkach nie jest możliwa całkowita hydratacja cementu i tylko około 35-50% cementu ulega hydratacji. Niezhydratyzowane ziarna cementu są otaczane hydratami krzemianów i glinianów wapniowych w postaci krystalicznej lub amorficznej. Mikrokompozyty DSP osiągają znaczne wytrzymałości dzięki jednorodnej strukturze materiału o bardzo małej porowatości (1,7%) gdzie sporadycznie obserwuje się defekty o rozmiarach mikrometra [6].

Kompozyty cementowe DSP zawierające super drobne cząstki mogą osiągać wytrzymałości na ściskanie w granicach około 100 MPa, natomiast przy obróbce hydrotermalnej od 300 do 500 MPa. Zastosowanie podwyższonej temperatury powoduje zmniejszenie objętości fazy C-S-H w produkcie finalnym, która w zasadzie oznacza redukcję w/c tak dużą jak to jest możliwe do osiągnięcia [7].

Sposobem zwiększenia upakowania cząstek w kompozytach cementowych jest stosowanie polimerów. Połączenie polimerów z materiałami na bazie cementu jest środkiem do uzyskania materiałów o atrakcyjnych właściwościach przy wykorzystaniu podobnych do materiałów ceramicznych właściwości mikrostruktury materiałów cementowych z cechą plastyczności polimerów. Kompozyty polimerowo-cementowe (MDF – macro-defect-free) stanowią połączenie cementu z rozpuszczalnymi w wodzie polimerami. Takie rozwiązanie pozwala na otrzymanie optymalnego stopnia upakowania cząstek [8].

Jest możliwe uzyskanie kompozytów MDF o wytrzymałości na zginanie do 150 MPa, a nawet większej, modułu Younga rzędu 40-50 GPa. Właściwości te są odzwierciedle-

niem braku makroskopowych porów między ziarnami oraz niskiej porowatości całkowitej

Kompozyty MDF, podobnie jak DSP można wypełniać różnymi materiałami, takimi jak piasek, węgiel wapnia, aluminium, proszki metali itp. w celu poprawy takich właściwości materiału, jak twardość, odporność na ścieranie, przewodność cieplna i elektryczna [9]. Można również wytwarzać materiały zbrojone włóknami, o znacznej odporności na pękanie [2].

3. KOMPOZYTY CEMENTOWE WZMACNIANE WŁÓKNAMI

Kompozyty zbrojone włóknami należą do dużej grupy materiałów budowlanych powstałych w wyniku dodania krótkich włókien a także siatek, plecionek i mat do matrycy cementowych czy polimerowych [10]. Od kilkunastu lat ich zastosowanie rośnie w wielu rodzajach materiałów budowlanych. W elementach konstrukcyjnych włókna są uzupełnieniem zbrojenia głównego, np. prętami stalowymi, natomiast w takich elementach jak cienkie płyty, podłogi przemysłowe stosowane jest zbrojenie tylko włóknami.

Kompozyty o matrycach betonopodobnych zbrojone są przeważnie włóknami krótkimi: stalowymi, szklanymi, polipropylenowymi, a także pochodzenia organicznego [11]. Takie kompozyty nazywane są fibrobetonami. Matryca betonowa, zaprawa lub zaczyn cementowy może być zbrojony włóknami ciągłymi. Najbardziej rozpowszechniony jest siatkobeton zawierający zbrojenie siatkami z miękkiego drutu stalowego. Siatki mogą mieć różny kształt oczek. Najczęściej w praktyce stosowane są siatki tkane, plecione, zgrzewane, skręcane [12].

Włókna stalowe stosowane w fibrobetonach mają średnice od 0,4 do 1 mm. Najczęściej mają długość od 25 do 100 mm, tak, że stosunek długości do średnicy nie przekracza 100. Włókna te na ogół są proste o przekroju okrągłym. W celu poprawy współdziałania włókien stalowych z matrycą stosuje się włókna o zwiększonej przyczepności, nagniatane, faliste albo z haczykami na końcach [11].

W efekcie dążenia do otrzymywania coraz doskonalszych materiałów budowlanych powstały fibrobetony, w których stosuje się hybrydowe układy zbrojenia, gdzie połączono różnego rodzaju włókna, różniące się właściwościami mechanicznymi i rozmiarami. Można tu wymienić np. połączenie włókien węglowych i stalowych, szklanych i polipropylenowych [10, 13, 14].

Pod pojęciem kompozytów cementowych zbrojonych włóknami kryje się szeroka grupa kompozytów betonowych i betonopodobnych, w których rozmieszczano zbrojenie rozproszone w postaci włókien. W zależności od rodzaju matrycy cementowej można wyróżnić kompozyty włóknisto-cementowe, kiedy matrycę stanowi zaprawa cementowa oraz kompozyty fibrobetonowe, kiedy matrycę stanowi beton cementowy.

Termin „beton wzmocniony włóknem FRC” (Fiber-Reinforced Concrete) został zdefiniowany przez ACI 116 R, Cement and Concrete Terminology, jako beton zawierający zdyspersgowane, losowo rozmieszczone włókna [15].

Istnieje wiele zastosowań włókien w fibrobetonach, w których wymagane jest aby włókna działały jako podstawowy składnik przenoszący obciążenia, aby zapewniały integralność strukturalną. Jednak istnieje wiele aplikacji, w których włókna wprowadzane są głównie w celu zwiększenia integralności materiału matrycy i całej struktury układu. W aplikacjach z małą zawartością włókien poniżej 0,5% obj. wpływ włókien polega w większym stopniu na absorpcji energii i na kontroli pęknięcia niż na zdolności do przenoszenia zwiększonych obciążeń. Chociaż objętość włókien jest stosunkowo mała, to jednak są one w znacznym stopniu rozłożone w masie betonu dzięki czemu mają wpływ na propagację rys zarówno w stanie niedojrzałym, jak i dojrzałym.

W latach dziewięćdziesiątych pojawiła się nowa klasa fibrobetonów wysokowartościowych zbrojonych włóknami o matrycy cementowej

(HPFRCC – high performance fiber reinforced cementitious composites), charakteryzujących się wysoką zawartością włókien, znacznie większą niż w klasycznym fibrobetonie (FRC) oraz zdecydowanie lepszymi właściwościami mechanicznymi. Reprezentantami tej klasy są: SIFCON (Slurry Infiltrated Fibre Concrete), SIMCON (Slurry Infiltrated Mat Concrete), RPC (Reactive Powder Concrete), HPFRC (High Performance Fibre Reinforced Concrete), UHPFRC (Ultra High Performance Fibre Reinforced Concretes). Charakterystykę tych kompozytów podano w pracach [9, 10, 16]. Materiały te osiągają wytrzymałości na ściskanie dochodzące (w przypadku RPC) do 800 MPa, wysoką wytrzymałość na rozciąganie i odkształcalność, dobrą przyczepność do włókien oraz kontrolę rys. i mikrorys. Kompozyty takie mogą zachowywać się w sposób zbliżony do metali.

Kompozyty Reactive Powder Concrete (RPC) należą do kompozytów betonowych UHPFRC (Ultra High Performance Fibre Reinforced Concretes). W kompozytach tych bardzo wysoką wytrzymałość materiału uzyskuje się poprzez zastąpienie gruboziarnistego kruszywa drobno zmiełonym kwarcem o wielkości ziarn od 1 do 4 μm i piaskiem o ziarnach od 200 do 400 μm .

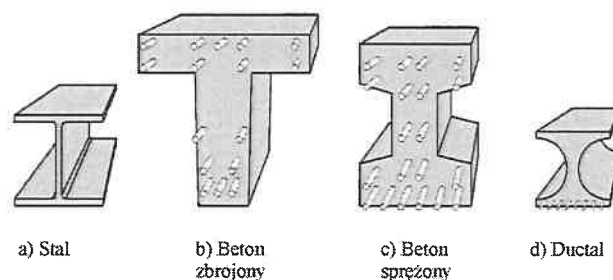
Powodem wyeliminowania kruszywa gruboziarnistego w kompozytach RFC był fakt przekroczenia przez matrycę cementową w betonach ultra wysokowartościowych wytrzymałości na ściskanie kruszywa. Kruszywo stało się najsłabszym elementem betonu, a jego eliminacja zapoczątkowała rozwój nowego rodzaju materiałów na bazie proszków reaktywnych.

W skład RPC oprócz cementu wchodzi pył krzemionkowy, niezbędna jest domieszka superplastyfikatora. Niski stosunek w/c sprawia, że znaczna część cementu jest niehydratyzowana. Wyeliminowanie kruszywa grubego oraz zastąpienie go piaskiem prowadzi do zmniejszenia wielkości mikropęknięć pochodzenia mechanicznego, termicznego i chemicznego, które w betonie tradycyjnym są związane z obecnością kruszyw grubych. Dzięki wyeliminowaniu kruszywa grubego i dobrej współpracy piasku z matrycą cementową, kiedy powstaje skurcz, matryca może dowolnie się kurczyć, ponieważ nie jest ograniczona szkieletem

kruszywa. Poprawa zwięzłości granulometrycznej poprzez stosowanie proszków o uzupełniającym rozkładzie wielkości ziaren oraz stosowanie pyłów krzemionkowych eliminuje obecność warstwy przejściowej między cząsteczkami piasku i zaczynem. W konsekwencji transfer naprężeń między zaczynem a piaskiem ulega poprawie. Zwięzłość betonu z proszkiem reaktywnym można polepszyć poprzez prasowanie, co prowadzi do eliminacji pewnej ilości wody zarobowej oraz pęcherzyków powietrza a nawet skurczu chemicznego.

4. DUCTAL JAKO PRZYKŁAD KOMPOZYTU RPC

Na szczególną uwagę zasługuje kompozyt o nazwie „Ductal” bazujący na koncepcji RPC, będący wynikiem prac trzech firm Bouygues, Lafarge i Rhodie [17]. Biorąc pod uwagę właściwości „Ductal” obejmuje swoim zakresem całą gamę znanych dotąd kompozytów Ultra High Performance Concretes (UHPC). Ta nowa rodzina kompozytów ma znakomite właściwości. Przy wytrzymałości na ściskanie od 180 do 230 MPa wytrzymałość na rozciąganie osiąga wartość od 30 do 50 MPa w zależności od rodzaju włókien, metalowych lub organicznych. „Ductal” jest unikalną kombinacją właściwości, umożliwiającą tworzenie cienkich profili i znacznych rozpiętości elementów konstrukcyjnych, wysokich, lekkich i smukłych konstrukcji oraz innowacyjnych geometrii i form, jednocześnie trwałych i odpornych na korozję [18, 19]. Jego stosowanie pozwala obniżyć koszty budowy, poprawić bezpieczeństwo konstrukcji, zmniejszyć koszty utrzymania budowli i zwiększyć czas jej eksploatacji. Na rysunku pokazano przekroje dźwigarów o tej samej rozpiętości i nośności wykonane ze stali, żelbetu, betonu sprężonego i Ductalu.

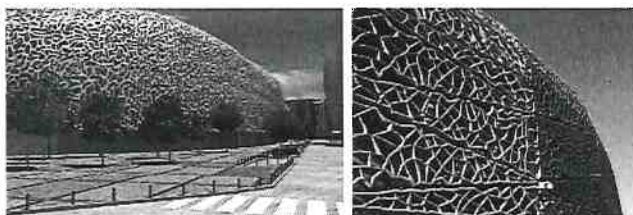


Rys. 1. Przekroje dźwigarów a) stal, b) żelbet c) beton sprężony d) Ductal

Istnieje wiele przykładów zastosowania Ductalu. Jeden z pierwszych to kładka dla pieszych w Sherbrooke (Kanada) płyta o rozpiętości 60 m i szerokości 4,2 mm ma tylko 3 cm grubości (wytrzymałość 200 Mpa). Można wymienić poziome dźwigary chłodni kominowej elektrowni atomowej

Cattenon (Francja), ściany nadbrzeża Reunion (wyspa na Oceanie Indyjskim). Do ostatnich osiągnięć inżynierskich i architektonicznych należy stadion Jean Bouin w Paryżu zaprojektowany przez znanego projektanta Rudy Ricciotti (rys. 2). Dach tego stadionu o powierzchni 23 000 m² wykonano z 3600 paneli o grubości 35 mm zawierających

wkładki ze szkła Ductal zapewnia wysoką wytrzymałość dochodzącą do 200 MPa.



Rys 2. Stadion Jean Bouin w Paryżu

5. WNIOSKI

Rozwój technologii materiałów kompozytowych na bazie cementu opiera się na modyfikacji struktury tych materiałów w kierunku poprawy ich właściwości mechanicznych i trwałości. Zwiększenie upakowania cząstek w macierzy cementowej poprzez dodatek super drobnych cząstek i domieszek chemicznych, a także modyfikacja struktury zaczynu cementowego przez rozpuszczalne w wodzie polimery pozwoliła na osiągnięcie struktury kompozytów o znacznym upakowaniu cząstek o jednorodnej strukturze bez defektów makroskopowych. Kompozyty te osiągają znaczne wytrzymałości i charakteryzują się dużą trwałością. Możliwość zbrojenia tego typu kompozytów włóknami oraz wypełnianie różnymi komponentami w celu zwiększenia odporności na pęknięcie, poprawy twardości, odporności na ścieranie itp. zwiększa atrakcyjność tych materiałów dla budownictwa. Materiały kompozytowe na bazie cementu zmniejszają dystans w ich wykorzystaniu zdominowanym przez metale, ceramikę i tworzywa sztuczne.

Technologie wytwarzania wysokowartościowych kompozytów z proszków reaktywnych są skomplikowane, wymagają precyzji oraz dużych nakładów na materiały składowe, dlatego też są kosztowne. Okazuje się jednak, że mimo tego, uwzględniając właściwości i trwałość tych materiałów, ich stosowanie do budowy nowych konstrukcji lub napraw w efekcie końcowym jest tańsze od stosowania materiałów tradycyjnych.

Literatura

- [1] KURDOWSKI W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [2] BIRCHALL J.D., Cement in the Contest of New Materials for an Energy-Expensive Future. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1983, **A310**, s. 31-39.
- [3] NEVILLE A. M., *Właściwości betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
- [4] ALFORD N. McN., A Theoretical Argument for the Existence of High Strength Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.*, vol. **11**, s. 605-613, 1981.
- [5] LU P., YOUNG J.F., Slag-Portland Cement Based DSP Paste. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **76**, no. **5**, s. 1329-1334, 1993.
- [6] ROY D.M., Advanced Cement Systems Including CBS, DSP, MDF. *9th ICCO*, vol. **I**, s. 357-380, 1992.
- [7] YOUNG J.F. Macrodefect-free Cement: A Review. *Mat. Res. Soc.*, vol. **179**, s. 101-122, 1991.
- [8] BIRCHALL J.D., HOWARD A.J., KENDALL K., Strong Hydraulic Cements. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, vol. **32**, s. 25-32, 1981.
- [9] RICHARD P., CHEYREZY M., Composition of Reactive Powder Concretes. *Cem. Concr. Res.*, vol. **25**, s. 1501-1511, 1995.
- [10] BRANDT A.M., Zastosowanie włókien jako uzbrojenia w elementach betonowych., *Beton na progu nowego milenium*, s. 433-444, Kraków 2000.
- [11] MARKS M., *Analiza i optymalizacja kompozytów uzbrojonych dwiema rodzinami włókien*. Studia z zakresu inżynierii, nr **49**, KILiW PAN, IPPT, Warszawa 2000.
- [12] BRANDT A.M., *Cement-Based Composites: Materials, Mechanical Properties and Performance*, E & FN Spon, 1995.
- [13] KAKEMI M., HANNANT D.J., Effect of Autoclaving on Cement Composites Containing Polypropylene, Glass and Carbon Fibres, *Cem. Concr. Com.*, vol. **18**, s. 61-66, 1996.
- [14] QIAN C.X., STROEVEN P., Development of Hybrid Polypropylene – Steel Fibre – Reinforced Concrete. *Cem. Concr. Res.*, vol. **30**, s. 63-69, 2000.
- [15] ZOLLO R.F., Fiber-reinforced Concrete: an Overview after 30 Years of Development. *Cem. Concr. Com.* vol. **19**, s. 107-122, 1997.
- [16] AJDUKIEWICZ A., Rozwój badań i zastosowań betonów wysokowartościowych, *Dni Betonu*. 2000.
- [17] Materials Review, Pumping up the Performance. *Concrete Engineering International*, March, April, s. 58-60, 2000.
- [18] LUKASIK J., DUCTAL®: Ultra-High Performance Concrete with Ductility. Science of Cement and Concrete, *Kurdowski Symposium*, Kraków, s. 331-332, 2000.
- [19] ZDEB T. ŚLIWIŃSKI J., Reactive Powder Concrete as Ultra High Strength Cement – Based composite, rozdział 7 w: *New generation Cement Concretes – Idea, Design, Technology and Applications*, wyd. 3, Politechnika Krakowska, Kraków 2010.