

Współczesne domieszki uszczelniające i wspomagające samozaleczanie betonu

Streszczenie

Szczelność betonu jest jedną z właściwości warunkujących jego trwałość. W artykule przedstawiono możliwości zapewnienia szczelności betonu przez tzw. domieszki krystaliczne, których dodatkową funkcją może być wspomaganie samozaleczania betonu – krok w kierunku materiałów autotechnologicznych.

Słowa kluczowe:

beton, domieszka, modyfikacja, samozaleczanie, uszczelnianie

Abstract

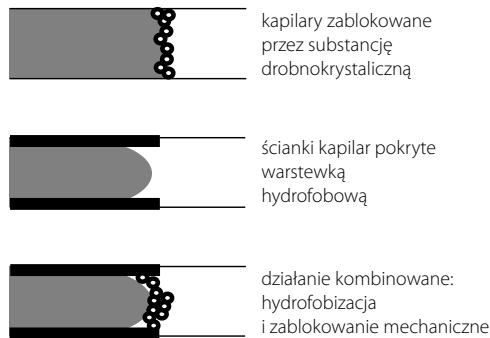
Tightness of concrete is one of the properties affecting its durability. Possibilities of ensuring the concretes tightness by using of crystalline admixtures are presented in the paper. Their additional function can be supporting of concrete self-healing – a step toward auto-technological materials.

Keywords:

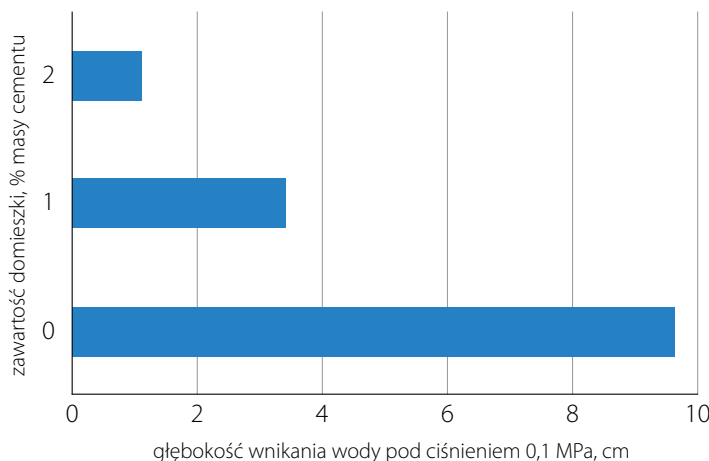
admixture, concrete, modification, self-healing, tightness

Ilość wody w typowej mieszance betonowej znacznie przekracza ilość niezbędną do hydratacji cementu. Nadmiar wody zapewnia właściwą urabialność mieszanki, jednak woda niezwiązana w produktach hydratacji odparowując pozostawia po sobie w stwardniałym betonie sieć porów, w tym o rozmiarach kapilarnych. W efekcie możliwe jest wnikanie wilgoci do wnętrza betonu i jej transport wewnątrz materiału. Podciąganie kapilarne powoduje, że ruch wody w betonie może się odbywać nawet wbrew ciśnieniu hydrostatycznemu.

Rys. 1. Modelowe mechanizmy działania domieszek uszczelniających



Rys. 2. Głębokość wnikania wody w beton przy działaniu ciśnienia hydrostatycznego przy różnych zawartościach domieszki uszczelniającej (na podst. danych Amerykańskiego Instytutu Betonu, ACI, 2010)



Prawidłowe zaprojektowanie, wykonanie i pielęgnacja betonu zmniejsza liczbę i rozmiary porów kapilarnych i mikrorys, ale nie eliminuje ich całkowicie. W niektórych przypadkach potrzebne

jest dodatkowe zabezpieczenie przed wnikaniem i transportem wody. Jednym ze sposobów jest zastosowanie domieszek, w normalizacji europejskiej nazywanych domieszkami uszczelniającymi. Spośród różnych możliwych rozwiązań materiałowych, w ostatnim czasie szczególną uwagę zwracają tzw. domieszki krystaliczne (ang. crystalline admixtures, CA). Rosnące zainteresowanie tymi modyfikatorami wiąże się z dodatkowymi efektami ich stosowania, a mianowicie wspomaganie procesów samozaleczania betonu.

Mechanizmy i efekty uszczelnienia betonu przez domieszki

Domieszki uszczelniające można zasadniczo podzielić na trzy grupy, w zależności od sposobu działania (rys. 1):

- substancje krystaliczne, które osadzając się w porach zmniejszają ich przekrój, blokując kapilary
- substancje hydrofobizujące, które tworzą na ściankach porów warstewki odpychające wodę
- substancje o działaniu kombinowanym, łączącym oba efekty.

Domieszki krystaliczne to bardzo drobne proszki mineralne. Domieszki niereaktywne, takie jak mączka wapienna, zmielony piasek, bentonit, czasami także zmielona kreda lub pumeks, działają wyłącznie lub prawie wyłącznie fizycznie, osadzając się w kapilarach betonu. Natomiast domieszki pucolanowe, jak pył krzemionkowy i popioły lotne (rzadziej ziemia okrzemkowa) wykazują także aktywność chemiczną. Rozmiar ich ziaren wynosi zwykle poniżej 100 nm, zatem są dość małe, aby wniknąć do kapilar we wczesnej fazie hydratacji cementu. Substancje te zawierają reaktywną krzemionkę, zdolną do reakcji pucolanowej, w wyniku której wodorotlenek wapnia, produkt hydratacji krzemianów wapnia, przekształca się w fazę C-S-H.

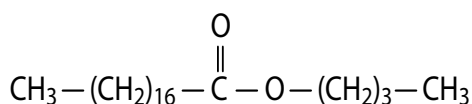
Zastępowanie portlandytu w matrycy cementowej przez uwodnione krzemiany wapnia i/lub wypełnianie porów przez substancje drobnodziarniste prowadzi do zmniejszenia całkowitej porowatości betonu, co zmniejsza przepuszczalność wody pod ciśnieniem (rys. 2). Jednakże wpływ powyższych zjawisk na absorpcję kapilarną może być znacznie mniejszy (rys. 3), jako że siły kapilarne są odwrotnie proporcjonalne do średnicy naczynia – zwężenie porów kapilarnych powoduje więc wzrost występującej w nich siły podciągania.

Domieszki hydrofobizujące są wprowadzane do betonu w postaci zawiesin lub roztworów. Aktywne składniki tych domieszek reagują z jonami wapnia obecnymi w cieczy porowej z utworzeniem nierozpuszczalnych związków, które adsorbują się na ściankach porów i pustek w betonie, tworząc na nich cienką warstewkę o właściwościach hydrofobowych, to znaczy o dużym kącie zwilżania wodą. Kiedy kapilary wysychają, warstwa ta zapobiega ponownemu wniknięciu wody. Modyfikatory betonu o działaniu hydrofobizującym to przede wszystkim mydła, czyli sole (zwykle sul-

fonowane) sodowe, potasowe i amonowe kwasów tłuszczowych o 12–20 atomach węgla, przede wszystkim stearyniany, oleiniany, palmityniany i kaprylany. Obecnie najczęściej stosuje się stearynian butylu i stearynian wapnia (rys. 4), należące do grupy estrów ulegających hydrolizie.

Środki o działaniu hydrofobizującym skutecznie zmniejszają nasiąkliwość betonu, zapobiegając również penetracji szkodliwych substancji, np. jonów chlorkowych (rys. 5). Natomiast ich skuteczność w powstrzymaniu wnikania wody pod ciśnieniem jest ograniczona.

Za szczególnie skuteczne uważa się domieszki, których działanie łączy oba powyższe mechanizmy. Wykazano na przykład dużą efektywność stearynianu wapnia w uszczelnianiu betonu, zawierającego pył krzemionkowy (rys. 6). Domieszki o działaniu kombinowanym zawierają niekiedy także polimer, który tworzy emulsję z wodą zarobową.



stearynian butylu

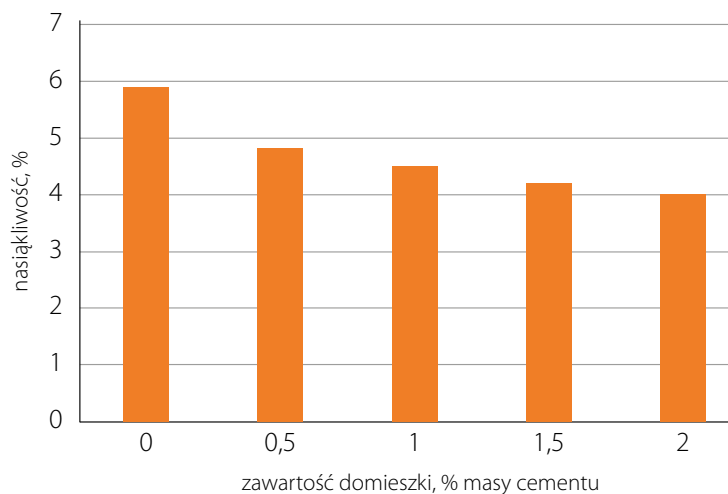
W trakcie wiązania zaczynu cementowego, gdy ubywa wody, cząstki tego polimeru ulegają koalescencji (łączeniu się w większe zespoły), tworząc skupiska blokujące kapilary.

Niezależnie od skuteczności współczesnych domieszek uszczelniających beton należy jednak pamiętać, że nie zmniejszają one penetracji wody przez rysy ani przez źle zagęszczony beton – a to są dwie najbardziej powszechne przyczyny niedostatecznej szczelności betonu. Domieszki te, jak wszystkie modyfikatory, stosowane do betonu źle zaprojektowanego nie dadzą oczekiwanych efektów – na przykład uszczelnienia źle dobranego stosu okruszowego kruszywa. Warunkiem ich efektywnego działania jest beton dobrze zaprojektowany i wykonany.

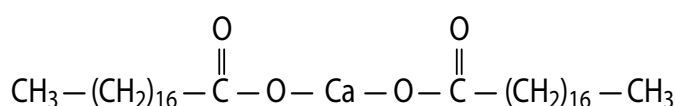
Możliwości wspomaganie samozaleczania betonu przez domieszki krystaliczne

Samozaleczanie (ang. self-healing) betonu oznacza przynajmniej częściowe odzyskanie przez materiał właściwości pogorszonych na skutek uszkodzenia. Proces ten nie jest kontrolowany przez projektanta, wytwórcę ani użytkownika (w przeciwieństwie do samonaprawy, ang. self-repair, która w założeniu powinna się odbywać, bez potrzeby jakiegokolwiek ingerencji z zewnątrz, w miejscu i czasie przewidzianym przez projektanta).

Autogeniczne (samorzutne) samozaleczanie betonu polega przede wszystkim na opóźnionej hydratacji nieprzereagowanego wcześniej cementu z wodą wnikającą do betonu; możliwe jest również zarastanie rys przez węglan wapnia powstający w wyniku karbonatyzacji lub przez kolmatację, tj. wytrącanie się osadów z wody przemieszczającej się w betonie. Samozaleczanie może być wspomagane przez niektóre składniki betonu; na przykład dodatki pucolanowe o dużym rozdrobnieniu, oprócz bezpośredniego blokowania kapilar, mogą również poprzez reakcję pucolanową przyspieszać natu-



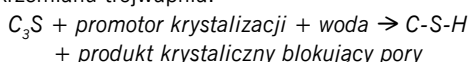
Rys. 3. Zmniejszenie nasiąkliwości powierzchniowej betonu przy różnych zawartościach krystalicznej domieszki uszczelniającej (na podst. Apay i wsp., 2016)



stearynian wapnia

ralne samozaleczanie betonu, reagując z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i tworząc żel C-S-H bardzo podobny do powstającego podczas hydratacji cementu, ale o zmiennej zawartości H_2O (C-S-Hn).

Podobną rolę mogą spełniać środki uszczelniające, określane przez producentów jako domieszki krystaliczne. Zawierają one zwykle reaktywną krzemionkę, zdolną do reakcji pucolanowej, w wyniku której portlandyt zostaje przekształcony w fazę C-S-H. Równie istotnym składnikiem domieszki jest promotor krystalizacji, który dodatkowo wpływa na przebieg reakcji uwadniania krzemianu trójwapnia:

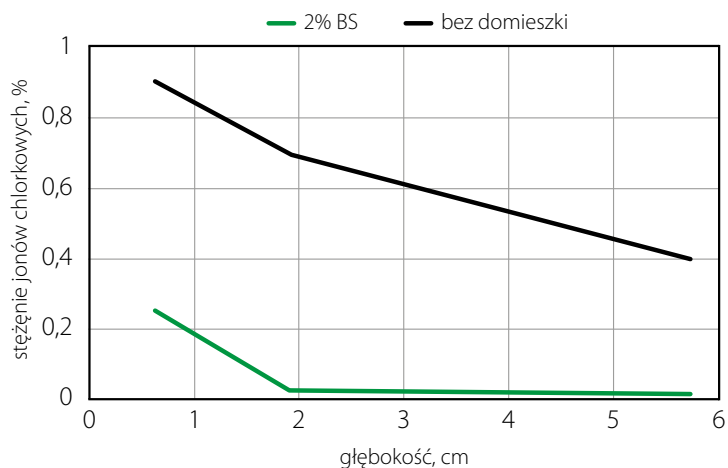


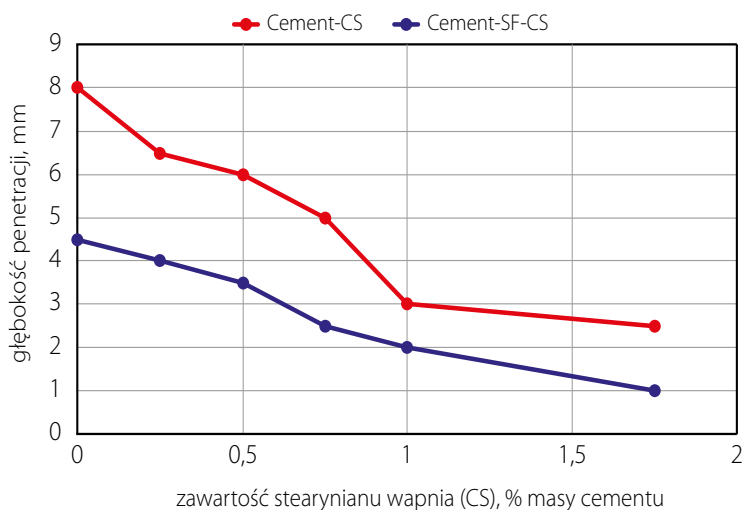
Według niektórych informacji handlowych, w efekcie mogą zostać zablokowane nieruchome rysy o rozwarości nawet do 0,4 mm.

Określenie „domieszki krystaliczne” (ang. crystalline admixtures) niekoniecznie odzwierciedla rzeczywistość budowę wchodzących w ich skład substancji. Jest to termin raczej handlowy, dotyczący

Rys. 4. Najczęściej stosowane domieszki hydrofobizujące

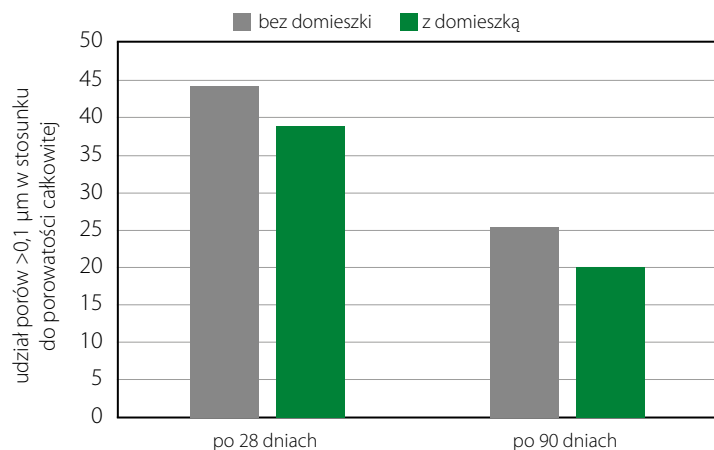
Rys. 5. Wpływ stearynianu butylu (BS) na wnikanie jonów chlorkowych do betonu w ciągu 6-miesięcznego badania (na podst. danych Amerykańskiego Instytutu Betonu, ACI, 2010)



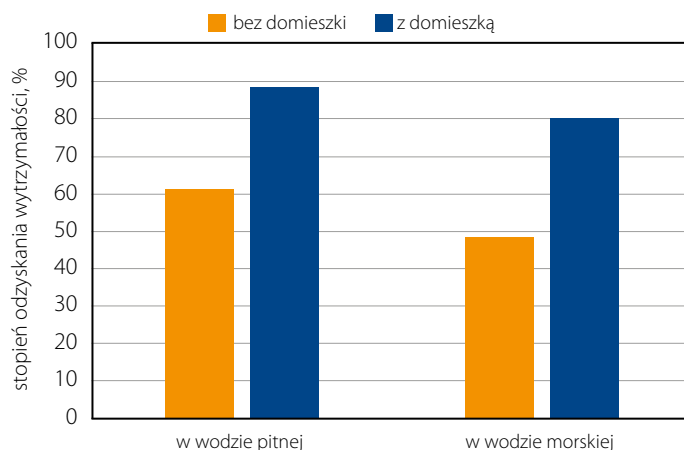


Rys. 6. Głębokość wnikania wody w beton modyfikowany domieszką stearynianu wapnia, cement-CS, oraz beton modyfikowany pyłem krzemionkowym i stearynianem wapnia, cement-SF-CS (na podst. Naseroleslami i Chari, 2019)

dostępnych na rynku wyrobów, których skład jest z reguły nieujawniany przez producentów. Przykładowo, nowy modyfikator tego rodzaju, nazywany przez twórców „chelatorem”, czyli substratem w reakcji powstawania kompleksowych związków chelatowych, został opisany jako produkt reakcji bezwodnika maleinowego, wody, nadtlenu wodoru i wodorotlenku sodu (He i wsp., 2020). Domieszka ta wykazuje działanie uszczelniające, zmniejszając udział porów o większych rozmiarach ($> 0,1 \mu\text{m}$) w całkowitej objętości pustek powietrznych w betonie (rys. 7). Jednocześnie chelator wspomaga samozaleczanie betonu. Mechanizm działania polega na tworzeniu związku kompleksowego z wapniem w porach i rysach matrycy cementowej. Następnie luźno związane w chelatych jony wapniowe reagują z jonami krzemianowymi i węglanowymi, w wyniku czego powstają krystaliczne krzemiany i węglany wapnia, przywracające integralność uszkodzonej struktury materiału. Jak podkreślają autorzy, tak wspomagane samozaleczanie może zachodzić również w niesprzyjającym środowisku zewnętrznym, na przykład w wodzie morskiej (rys. 8). Domieszki krystaliczne można uznać za obiecujące rozwiązanie, wspomagające korzystny proces autogenicznego samozaleczania betonu. Istnieją jednak istotne problemy, wciąż wymagające rozwiązania.



7. Rys. 7. Udział porów o rozmiarach powyżej $0,1 \mu\text{m}$ w całkowitej porowatości betonu (na podst. He i wsp., 2020)



8. Rys. 8. Stopień odzyskania wytrzymałości na ściskanie przez próbki poddane wstępnemu obciążeniu równemu 80% obciążenia niszczonego, przechowywane przez 28 dni w różnych środowiskach (na podst. He i wsp., 2020)

Trzeba na przykład pamiętać, że do skutecznego działania wymagają one stałego dostępu wody. Z kolei wprowadzenie modyfikatora do mieszanki betonowej bez zabezpieczenia powoduje, że jego składniki zaczynają reagować już w czasie mieszania i układania betonu. W rezultacie domieszka może zostać zużyta, zanim nastąpi rzeczywiste zarysowanie matrycy cementowej w trakcie użytkowania tworzywa. Jednym ze sposobów zapobiegawczych może być opóźnienie krystalizacji produktów uszczelniających, na przykład przez opisane wyżej tworzenie związków kompleksowych (chelatów), czasowo immobilizujących jony wapnia.

Podsumowanie

Nowoczesne domieszki uszczelniające mogą skutecznie zabezpieczać beton przed wnikaniem wody – pod warunkiem, że beton został prawidłowo zaprojektowany, wykonany i poddany pielęgnacji. Dodatkową funkcją modyfikatorów nazywanych domieszkami krystalicznymi może być wspomaganie samozaleczania betonu. Wpisuje się to w obecną tendencję do nadawania materiałom budowlanym autotechnologiczności, czyli ograniczania konieczności ingerencji człowieka w trakcie ich użytkowania.

prof. dr hab. inż. Paweł Łukowski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Lądowej

Literatura

- 1 ACI 212.3R-10, Report on chemical admixtures for concrete. American Concrete Institute 2010
- 2 Apay A. i wsp., Investigation and modelling the effects of water proofing and water repellent admixtures dosage on the permeability and compressive strengths of concrete, Construction and Building Materials 113/2016
- 3 Naseroleslami R., Chari M., The effects of calcium stearate on mechanical and durability aspects of self-consolidating concretes incorporating silica fume/natural zeolite, Construction and Building Materials 225/2019
- 4 He P. i wsp., Effect of ion chelator on pore structure, mechanical property and self-healing capability of seawater exposed mortar, Construction and Building Materials 2020 (w druku)