

Analizując historię wytwarzania materiałów budowlanych, można stwierdzić, że już w starożytności człowiek stosował dodatki mineralne do zapraw i betonów.

Wstęp

Witruwiusz w swojej książce pt. „O architekturze ksiąg dziesięć“ (10-23 r. p.n.e.) pisze, że aby otrzymać beton, jako spoiwo wiążące należy stosować mieszaninę wapna i pyłu wulkanicznego. Pył wulkaniczny w tym przypadku spełnia rolę materiału pucolanowego. W efekcie otrzymywane tworzywo było odporne na działanie wody. Natomiast Chińczycy przy budowie swojego słynnego Wielkiego Muru zastosowali do zaprawy wapiennej pyły powstające ze spalania łusek ryżowych (VI w. p.n.e.). Można zatem przyjąć, że były to jedne z pierwszych technologicznych przykładów zastosowania dodatków mineralnych do mieszanki betonowej. Dzisiaj ten kierunek w technologii betonu jest intensywnie rozwijany ze względu na potrzebę otrzymywania betonu o wysokiej jakości, dużej trwałości oraz uwatowania ekonomiczne wytwarzania mieszanki betonowej. Dodatki mineralne pozwalają zmniejszyć zużycie cementu na 1 m³ danej klasy betonu. Należy też na początku wyjaśnić, co rozumiemy przez dodatek mineralny: Norma PN-B-19701 mówi, że są to specjalnie wybrane materiały nieorganiczne, których ilość w stosunku do cementu wynosi powyżej 5% masowych. Dodatek mineralny do mieszanki betonowej może być wprowadzony według następujących technologicznych wariantów

- wraz z cementem (CEM II, CEM III, CEM IV)
- dodawany w trakcie przygotowania mieszanki betonowej, która wytwarzana jest z cementu CEM I
- jako mieszanina cementu (CEM II, CEM III i CEM IV) oraz dodatku mineralnego.

W technologii wytwarzania mieszanki betonowej istnieją różne opinie na temat najkorzystniejszego wariantu technologicznego stosowania dodatków mineralnych. Postaram się w podsumowaniu przedstawić własny pogląd na to zagadnienie.

Dodatki mineralne w zależności od ich aktywności chemicznej dzielimy na trzy grupy:

- hydrauliczne
- pucolanowe
- mikrowypełniacze.

Zastosowanie dodatków mineralnych w produkcji betonu towarowego

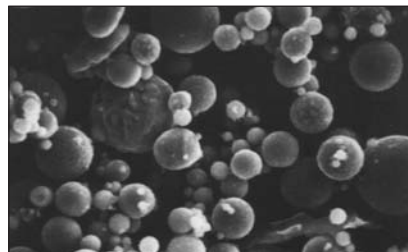
Przez dodatki hydrauliczne rozumiemy materiały nieorganiczne, które po rozdrobnieniu i zmieszaniu z wodą dają plastyczny zaczyn, który twardnieje zarówno na powietrzu, jak i w wodzie. Dodatki pucolanowe to takie materiały, które po rozdrobnieniu i zarobieniu wodą reagują z wodorotlenkiem wapniowym, dając plastyczny zaczyn, który, podobnie jak przy dodatkach hydraulicznych, twardnieje na powietrzu i w wodzie.

Natomiast mikrowypełniacze to dodatki obojętne, spełniające w betonie rolę przede wszystkim wypełniacza uszczelniającego stwardniały zaczyn cementowy.

Wpływ dodatków mineralnych na właściwości mieszanki betonowej Dodatki pucolanowe

Dla oceny jakości dodatków pucolanowych stosuje się szereg metod. Pierwsza z grup metod to metody chemiczne, które dotyczą określenia szybkości i ilości wiązania wodorotlenku wapnia. Druga z grup metod to metody technologiczne, polegające na zastąpieniu klinkieru w cemencie dodatkiem pucolanowym. Jakość pucolanu w tym przypadku określamy na podstawie spadku wytrzymałości zaprawy normowej zawierającej pucolanę w stosunku do wzorcowej zaprawy cementowej. Nowa norma PN-B-19701 stwierdza, że dobra pucolana musi zawierać powyżej 25% aktywnego SiO₂. Wiele metod chemicznych, w tym amerykańska ASTM, uwzględnia oprócz aktywnego SiO₂ również aktywny Al₂O₃ i Fe₂O₃. Innym bardzo istotnym parametrem określającym jakość pucolanu jest jej wpływ na parametry reologiczne zaczynu cementowego oraz mieszanki betonowej.

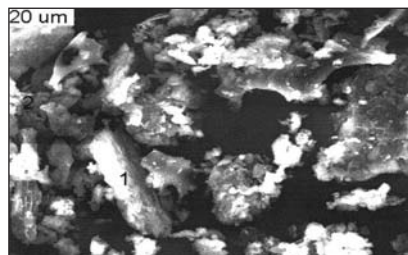
Dodatki pucolanowe możemy podzielić na naturalne i przemysłowe. Do najważniejszych pucolan stosowanych w Polsce do mieszanki betonowej należy zaliczyć pucolany przemysłowe. Pucolany przemysłowe to przede wszystkim popioły lotne krzemionkowe i wapniowe. Popioły lotne powstają w procesie spalania węgla kamiennego i brunatnego w paleniskach pyłowych oraz fluidalnych. Aktywność pucolanowa po-



Rys. 1. Ziarna popiołu lotnego z węgla kamiennego

piołów wynika przede wszystkim z zawartości fazy szklistej i jej struktury oraz stopnia rozdrobnienia. Im wyższa temperatura spalania węgla, tym więcej fazy szklistej, a ziarna popiołu mają kształt kulisty (rys. 1).

Popioły tego typu powstają przede wszystkim przy spalaniu węgla kamiennego. Zawartość fazy szklistej wynosić może nawet 70%. Natomiast popioły wapienne powstają głównie ze spalania węgla brunatnego. Zbliżoną odmianą do popiołu wapiennego jest popiół powstający w procesie spalania fluidalnego węgla zarówno brunatnego, jak i kamiennego, z równoczesnym procesem odsiarczania gazów. Popioły te praktycznie nie zawierają fazy szklistej, ich ziarna nie mają kształtu kulistego. Tworzą one nieregularne porowate tekstury (rys. 2).



Rys. 2. Ziarna popiołu ze spalania fluidalnego węgla kamiennego

Przeciętne składy chemiczne popiołów lotnych przedstawiono w tablicy 1.

Analizując skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych, można stwierdzić, że największe znaczenie jako dodatku do mieszanki betonowej mają popioły lotne powstające ze spalania węgla kamiennego w paleniskach pyłowych. Podstawowe wymagania stawiane popiołom lotnym zawarte w normie PN-EN 450 przedstawiono w tablicy 2.

Praktycznie popioły lotne z węgla kamiennego i brunatnego okręgu turoszowskiego spełniają te wymagania.

Tablica 1. Skład chemiczny

Rodzaj składnika	Zawartość składnika [% masy]			
	Popiół z węgla kamiennego	Popiół z węgla okręgu Turoszowskiego	Popiół wapienny	Popiół fluidalny
SiO ₂	52,0	50,1	42,8	41,5
Al ₂ O ₃	23,0	32,1	17,5	21,8
Fe ₂ O ₃	13,0	11,8	4,4	7,2
CaO	4,0	2,1	23,4	8,5
CaO _n	-	-	4,1	6,3
MgO	2,5	1,4	2,3	2,5
SO ₃	1,0	0,5	6,0	3,2
Na ₂ O + K ₂ O	1,5	2,0	2,1	2,7

Należy jednak zwracać szczególną uwagę na zawartość węgla, który pogarsza jakość mieszanki betonowej, zmniejsza wytrzymałość i trwałość betonu. Powierzchnia właściwa tych popiołów zawarta jest pomiędzy 3000-4200 cm²/g. Średnia gęstość właściwa wynosi około 2,24 g/cm³.

Tablica 2. Wymagania jakościowe dla popiołów do betonu

Cecha jakościowa	Wymagania
Straty prażenia	< 5%
Zawartość chlorków	≤ 0,10%
Zawartość związków siarki w przeliczeniu na bezwodnik kwasu siarkowego SO ₃	≤ 3,0%
Wolny tlenek wapnia	≤ 1,0%
Uziarnienie (pozostałość na sicie 0,045 mm)	≤ 40%
Wskaźnik aktywności pucolanowej	po 28 dniach min. 75% po 90 dniach min. 85%
Gęstość	różnica od wartości średniej nie powinna różnić się o więcej niż ± 150 kg/m ³
Stołość objętości oznaczona metodą Le Chatelliera	≤ 10 mm

Popioły lotne ze względu na różny skład ziarnowy oraz kształt ziarna wykazują zróżnicowaną wodożądność wynoszącą 18-30%. Średnia wodożądność popiołów lotnych z węgla kamiennego wynosi około 25%. Popioły te wpływają bardzo korzystnie na urabialność mieszanki betonowej, jak i zmniejszają ilość wody do uzyskania projektowanej konsystencji. Mieszanka betonowa zawierająca popioły lotne jest dobrze pompowalna i nadaje się do formowania konstrukcji metodą szalunków ściąganych. Dodatek ten wydłuża czas wiązania mieszanki betonowej, zmniejsza ilość i szybkość wydzielanego ciepła podczas hydratacji cementu. Dodatek popiołu lotnego mieszanki betonowej zmniejsza wydzielanie się „mleczka cementowego” podczas formowania danej konstrukcji (rys. 3).

Należy jednak pamiętać o tym, że powierzchnie właściwe zmielonego cementu i popiołu lotnego powinny być

zbliżone do siebie. W przeciwnym razie obserwować możemy „wypływanie” na powierzchnię formowanego betonu z czynnika wzbogaconego w popiół („mleczka”). Zjawisko to dodatkowo wspomagane jest różnicą gęstości właściwych pomiędzy cementem (3,1 g/cm³) a popiołem (2,24 g/cm³). W efekcie po stwardnieniu betonu jego powierzchnia jest łatwo ścieralna. Popioły lotne wapienne, jak i z węgla kamiennego, które powstają w czasie spalania fluidalnego z równoczesnym procesem odsiarczania gazów, nie nadają się jako dodatek mineralny do mieszanki betonowej. Wynika to z dużej zawartości anhydrytu w składzie fazowym tych popiołów. Anhydryt zakłóciłby proces wiązania mieszanki betonowej oraz spowodowałby później korozję siarczanową.

Dodatki mineralnymi o dużej aktywności pucolanowej są pyły krzemionkowe oraz metakaolinit. Najkorzystniejsze

efekty uzyskujemy, gdy stosujemy je do mieszanki betonowej wraz z superplastyfikatorami. Dodatki te, oprócz efektu oddziaływania chemicznego na proces hydratacji cementu, oddziałują również korzystnie na uszczelnienie stwardnia-

łego betonu. Można tutaj podać, że średnia wielkość ziaren pyłu krzemionkowego wynosi około 0,1 μm. Pył krzemionkowy do mieszanki betonowej dodawany jest w postaci granulatu lub zawiesiny. Ilość dodawanego pyłu krzemionkowego wynosi od 5 do 10% w stosunku do cementu.

Natomiast metakaolinit otrzymujemy poprzez prażenie glin kaolinowych w temperaturze 600 do 800°C. Następnie materiał ten rozdrabniamy w młynach. Charakteryzuje się on bardzo wysoką mielnością. Zazwyczaj do mieszanki betonowej dodajemy metakaolinitu powyżej 20% w stosunku do cementu.

Te dwa ostatnie dodatki pucolanowe stosowane są przede wszystkim do otrzymywania betonów o wysokich wytrzymałościach (HSC) i wysokiej trwałości (HPC).

Występujące w Polsce pucolany pochodzenia naturalnego to przede wszystkim:

- ziemia krzemionkowa

- diatomity
- geza.

Pucolany te w Polsce badane były pod kątem wykorzystania ich jako dodatków mineralnych do produkcji cementów. Badania te prowadzono na dużą skalę w latach siedemdziesiątych na Akademii Górniczo-Hutniczej, uzyskując wiele interesujących wyników zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej.

Ziemię krzemionkową oraz diatomity należy zaliczyć do pucolan wysokokrzemionkowych. Składy chemiczne i aktywności pucolanowe tych dodatków przedstawiono w tablicy 3.

Aktywność pucolanowa tych materiałów jest prawie dwukrotnie większa od aktywności popiołów lotnych. Skały te wykazują bardzo dobrą mielność w porównaniu do klinkieru i żużla. Ten rodzaj pucolan w porównaniu do popiołów lotnych i żużla nie wydłuża czasu wiązania cementu. Natomiast w sposób znaczny zmniejsza plastyczność zaczynów cementowych.

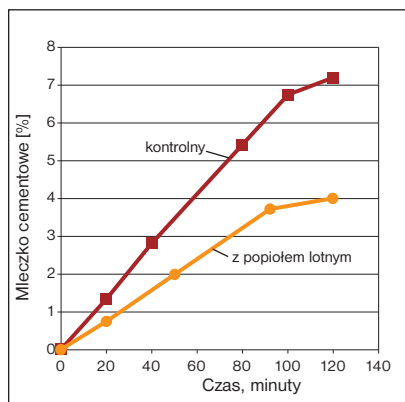
W przypadku stosowania tych pucolan jako dodatku do mieszanki betonowej konieczne jest zastosowanie plastyfikatora lub superplastyfikatora.

Gezy zawierają przede wszystkim krzemionkę i węgiel wapnia. Występujące w Polsce gezy charakteryzują się bardzo zróżnicowaną aktywnością pucolanową. Dotychczasowe badania wskazywały na możliwość wykorzystania ich w produkcji cementów. Podobnie jak diatomity i ziemia krzemionkowa powodują pogorszenie właściwości plastycznych zaczynów cementowych. Ulega również skróceniu czas wiązania cementów.

Pucolany pochodzenia osadowego mogą stać się dodatkowym źródłem dodatków mineralnych do mieszanki betonowej i produkcji cementów.

Dodatki hydrauliczne

Dodatki hydrauliczne to przede wszyst-



Rys. 3. Wpływ popiołu na ilość wydzielanego „mleczka cementowego” (bleeding)

Tablica 3. Skład chemiczny

Rodzaj składnika	Rodzaj pucolanowy	
	ziemia krzemionkowa	diatomity
SiO ₂	86,15	83,94
Al ₂ O ₃	4,46	9,33
Fe ₂ O ₃	1,27	3,16
CaO	0,55	0,19
MgO	0,39	0,66
Straty prażenia	5,53	3,40
Aktywność pucolanowa (ASTM)	62,76	47,20

kim żuźle z produkcji żelaza i żuźle z produkcji metali kolorowych.

Żuźle z produkcji żelaza to:

- żuźle wielkopiecowe granulowane
- żuźle stalownicze.

Do żuźli z produkcji metali kolorowych zaliczamy żuźle pomiedziowe i poniklowe.

Żuźle hutnicze ze względu na swój skład chemiczny dzielimy na żuźle zasadowe i kwaśne. Jako aktywne dodatki hydrauliczne należy stosować żuźle zasadowe i słabozasadowe. Żuźle kwaśne mogą spełniać rolę mikrowypełniacza w betonie.

Żuźle zasadowe i słabozasadowe to żuźle wielkopiecowe i stalownicze. Żuźle stalownicze, mimo iż zawierają aktywne hydrauliczne fazy, takie jak C₂S i C₂F, ze względu na dużą zawartość wolnego wapnia i peryklazu rzadko znajdują zastosowanie jako dodatek hydrauliczny. Ewentualne ich użycie wymaga wstępnej przeróbki technologicznej.

Zasadnicze znaczenie jako dodatek mineralny do mieszanki betonowej mają granulowane żuźle wielkopiecowe. Na aktywność hydrauliczną tych żuźli wpływa ilość i struktura fazy szklistej oraz skład fazy krystalicznej. Skład chemiczny żuźli wielkopiecowych podano w tablicy 4.

Najbardziej aktywne hydraulicznie są żuźle zasadowe. Polskie żuźle wielkopiecowe należą do żuźli słabozasadowych. Ponadto żuźle te charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością właściwości fizykochemicznych. Ze względu na bardzo dużą ilość fazy szklistej (powyżej 90%) wykazują one również dobrą aktywność hydrauliczną. Wymagania Euronormy dla żuźli wielkopiecowych są następujące:

- zawartość fazy szklistej – 67%
 - zawartość CaO+MgO+SiO₂ – 67%.
- Polskie granulowane żuźle wielkopiecowe spełniają w pełni wymogi w tym zakresie.
- Fazę krystaliczną stanowią melility, które

są roztworami stałymi gelenitu (C₂AS), akermanitu (C₂MS₂). Fazy te wchodzi w reakcję chemiczną z wodą. Duża aktywność hydrauliczna żuźli pozwala na zastąpienie w cemencie klinieru żuźlem nawet do 80%. Taką samą ilość żuźla można dodać do mieszanki betonowej zastępując cement portlandzki. W tym jednak przypadku mielony granulowany żuźel oprócz spełnienia odpowiednich właściwości fizykochemicznych musi posiadać wysoką powierzchnię właściwą rzędu 4500 cm²/g.

Mielony granulowany żuźel wielkopiecowy posiada mniejszą wodozgodność niż cement portlandzki. Wpływa to korzystnie na obniżenie ilości wody w mieszance betonowej dla uzyskania projektowanej konsystencji. Poprawia również urabialność ze względu na teksturę szklistą ziaren żuźla. Mieszanka betonowa zawierająca mielony granulowany żuźel wielkopiecowy jest bardzo dobrze pompowalna. Nie występuje tutaj zjawisko „wyptywania” na powierzchnię betonu zaczynu o dużej ilości ziaren żuźla.

Brak tego zjawiska wynika głównie z aktywności hydraulicznej żuźla oraz zbliżonej gęstości właściwej do cementu. Żuźel zmniejsza również ilość wykwitów węglanowych na powierzchniach konstrukcji betonowych.

Podsumowanie

Dodatki mineralne, jak już wspomniano wcześniej, wpływają korzystnie na wiele cech mieszanki betonowej. Pozwalają również otrzymać betony o wysokiej trwałości. Na przykład współczynniki dyfuzji jonów chlorkowych są o kilka rzędów mniejsze od betonów wykonywanych na cementach CEM I. Zwiększa się również odporność betonu na korozję siarczanową.

Szczególnie korzystne znaczenie mają dodatki mineralne przy wykonywaniu dużych masywów betonowych. Natomiast w budownictwie komunikacyjnym konstrukcje betonowe narażone są na działanie zmiennych temperatur oraz środków odładzających. W przypadku wykonywania tych konstrukcji z mieszanki betonowych zawierających cementy CEM II, CEM III i CEM IV lub CEM I oraz dodatki mineralne, konieczne jest stosowanie domieszek napowietrzających (4-7%). Należy pamiętać, że wykonane konstrukcje betonowe zawierające dodatki mineralne wymagają szczególnej pielęgnacji wilgotnościowej w okresie do 14 dni.

Niewłaściwa pielęgnacja może spowodować obniżenie wytrzymałości nawet

o kilkadziesiąt procent. Domieszki mineralne to jeden z podstawowych składników betonów samozagęszczających się (SCC).

Zatem powstaje pytanie, jak najkorzystniej stosować dodatki mineralne do mieszanki betonowej z punktu widzenia jakości betonu?

Uważam, że najkorzystniej stosować dodatki mineralne poprzez wykorzystanie cementów typu CEM II, CEM III i CEM IV. Za takim rozwiązaniem przemawiają następujące czynniki:

- jednorodność spoiwa (korzystniejsze warunki mielenia i mieszania składników)
- w czasie mielenia cementu dodatkowo zwiększamy aktywność popiołów lotnych
- pełniejsza kontrola właściwości fizykochemicznych dodatków mineralnych (szczególnie dotyczy to popiołów lotnych – uziarnienia, aktywności pucolanowej, strat prażenia i zawartości chlorków).

Na świecie rysują się następujące tendencje, szczególnie jeśli chodzi o wytwarzanie mieszanek samozagęszczających się:

- do mieszanki betonowej stosujemy cement CEM III i dodatkowo do mieszanki dodajemy kilkadziesiąt kilogramów popiołów lotnych
- do mieszanki betonowej stosujemy cement CEM II BV i dodatkowo do mieszanki betonowej dodajemy kilkadziesiąt kilogramów żuźla.

Uważam, że dodatek mineralny, jakim jest pył krzemionkowy, najkorzystniej jest dodawać wprost do mieszanki betonowej. Przy produkcji cementu z tym dodatkiem występują trudności z utrzymaniem równomierności składu cementu.

Można również stwierdzić, że stosowanie dodatków mineralnych to działanie proekologiczne pozwalające na wykorzystanie surowców odpadowych. Umiejętne ich stosowanie pozwala wytwarzać konstrukcje betonowe o bardzo dobrej jakości.

prof. Jan Małolepszy
AGH Kraków

Tablica 4. Skład chemiczny żuźli wielkopiecowych

Rodzaj składnika	Rodzaj żuźla wielkopiecowego	
	zasadowy	słabozasadowy
CaO	42-46	39-42
SiO ₂	35-38	38-41
Al ₂ O ₃	8-12	6-8
MgO	6-8	6-8