

Domieszki przyspieszające wiązanie i twardnienie betonu

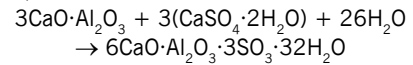
Hydratacja cementu a szybkość wiązania

Wiązanie spoiwa cementowego to zbiór reakcji chemicznych i procesów fizycznych zachodzących po zmieszaniu cementu z wodą. Ponieważ podstawowym rodzajem reakcji w czasie wiązania cementu jest hydratacja (uwodnienie) jego składników, dlatego terminu „hydratacja cementu” używa się często jako synonimu „wiązania spoiwa cementowego”.

Początkowo zaczyn cementowy jest zawieszoną ziarnami cementu w wodzie zarobowej. Następnie składniki cementu zaczynają reagować z wodą. Hydratacja cementu jest procesem złożonym i uwarunkowanym wieloma czynnikami. Poszczególne fazy klinkierowe zachowują co prawda charakterystyczną dla siebie kinetykę reakcji z wodą ($C_3A > C_3S \approx C_4AF > C_2S$), jednak ich wzajemny wpływ, pogłębiany przez złożony (polimineralny) skład ziarna cementu, bardzo komplikuje sytuację [1].

Najbardziej reaktywnym w stosunku do wody składnikiem cementu jest glinian trójwapienia. Jego uwodnienie prowadzi do szybkiego tężenia zaczynu („wiązanie błyskawiczne”), dlatego potrzebny jest regulator czasu wiązania, którą to rolę niemal

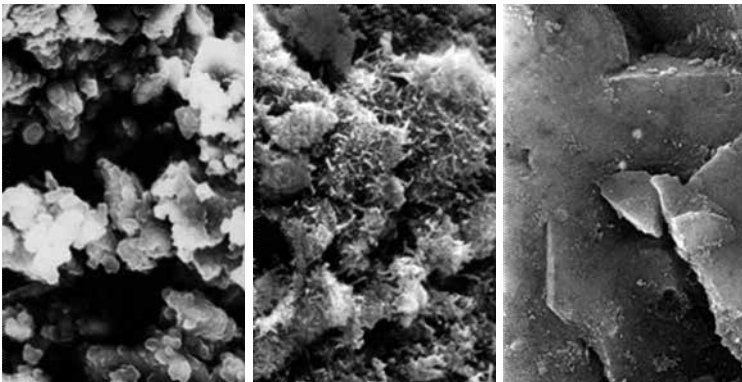
od początku stosowania cementu portlandzkiego spełnia gips. W obecności gipsu glinian trójwapienia reaguje z wodą z utworzeniem etryngitu (trójsiarczanu, Aft):



Etryngit tworzy na powierzchni kryształów glinianu warstwę nieprzepuszczalną dla wody. Dopiero po wyczerpaniu gipsu (zwykle po ok. 24 godzinach od hydratacji) możliwa jest szybka reakcja C_3A z wodą z utworzeniem trwałych hydratów C_4AH_x . Produktem hydratacji alitu i belitu są uwodnione krzemiany wapnia (faza C–S–H), stanowiące dominujący składnik stwardniałego zaczynu cementowego, oraz wodorotlenek wapnia. Natomiast żelazoglinian czterowapienia reaguje z wodą podobnie jak glinian trójwapienia; dodatkowo, wokół pozostałości jego nieprzereagowanych ziaren, występuje faza wzbogacona w żelazo.

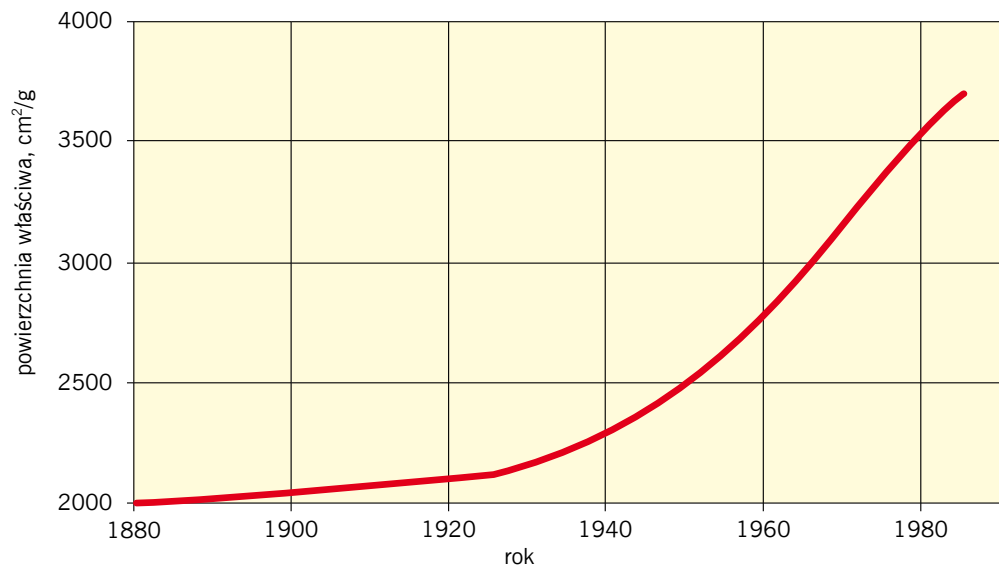
Ostatecznie procesy wiązania spoiwa cementowego prowadzą do powstania stabilnego układu (rys. 1), w którym utwardzony zaczyn cementowy spaja ziarna kruszywa w trwałe „sztuczny kamień” – beton lub zaprawę o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej.

Rys. 1. Kolejne fazy wiązania i twardnienia zaczynu cementowego (SEM 5000x)



Domieszki przyspieszające w przeszłości i cele ich stosowania

W początkowym okresie stosowania cementu portlandzkiego spoiwo to było, jak na dzisiejsze standardy, niejednorodne i raczej gruboziarniste (rys. 2). Przyczyną tego stanu rzeczy była niedoskonałość ówczesnej technologii wytwarzania cementu – piece obrotowe i młyny kulowe zaczęto wprowadzać w cementowniach dopiero pod koniec XIX wieku [2]. W rezultacie czas wiązania cementu był raczej długi i często występowała potrzeba przyspieszenia tego procesu, co osiągnano przez modyfikację materiałową spoiwa – domieszki przy-



Rys. 2. Stopień rozdrobnienia cementu osiągnany w różnych latach produkcji (na podst. [3])

spieszające wiązanie były jednymi z pierwszych produktów chemii budowlanej.

Zasadniczo, stosowanie domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie betonu miało na celu:

- skrócenie czasu niezbędnej pielęgnacji
- wcześniejsze rozpoczynanie obróbki powierzchni, w tym ewentualnego nakładania ochrony powierzchniowej
- wcześniejsze usuwanie deskowań i oddawanie konstrukcji do użytku.

Postęp w technologii produkcji cementu spowodował, że znaczenie domieszek przyspieszających zmalało, jako że szybsze wiązanie można uzyskać choćby przez zastosowanie drobniej zmielonego cementu. Jednak w wielu obszarach technologii betonu stosowanie domieszek przyspieszających jest wciąż uzasadnione i użyteczne. Można tu wymienić zwłaszcza:

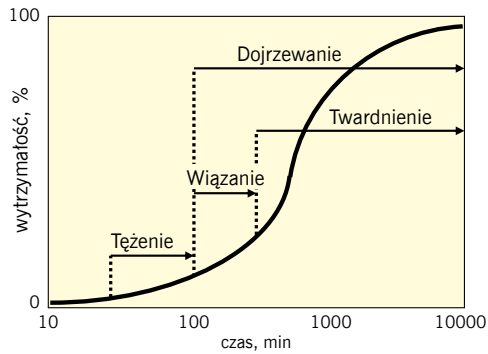
- prefabrykację betonową: możliwość wcześniejszego rozformowywania elementów, a tym samym szybszej rotacji form
- betonowanie w warunkach zimowych: częściowe skompensowanie negatywnego wpływu niskiej temperatury
- szybkie naprawy w warunkach awarii: doraźne zabezpieczenie elementu lub konstrukcji przed postępującą degradacją, np. powstrzymanie wypływu wody pod ciśnieniem, naprawy konstrukcji hydrotechnicznych, natryskiwanie betonu, itp.

Działanie tradycyjnych domieszek przyspieszających

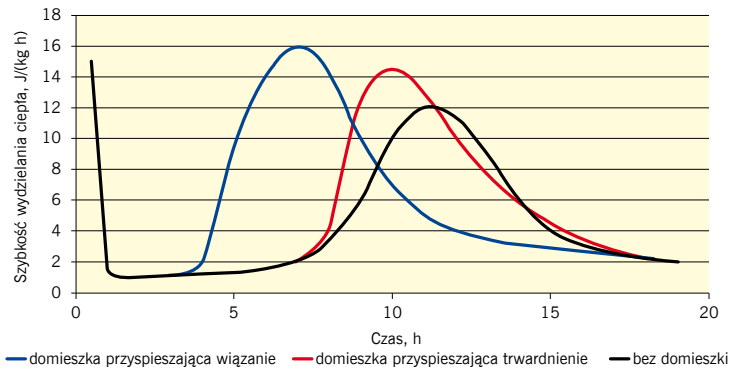
W normie PN-EN 934-2 rozróżniono domieszki przyspieszające wiązanie i przyspieszające twardnienie betonu. Podział ten wynika z określenia poszczególnych faz dojrzewania zaczynu cementowego lub, szerzej, spoiw mineralnych (rys. 3).

Zgodnie z definicją normową, *domieszki przyspieszające wiązanie* skracają czas do rozpoczęcia przechodzenia mieszanki betonowej ze stanu plastycznego w stan sztywny, natomiast *domieszki przyspieszające twardnienie* zwiększają szybkość narastania wytrzymałości betonu. Według W. Kurdowskiego [1], biorąc pod uwagę powodowane przez środki przyspieszające zmiany szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji (rys. 4), słuszniej byłoby rozróżniać domieszki przyspieszające wiązanie i twardnienie oraz domieszki przyspieszające (tylko) twardnienie.

W przeszłości najpowszechniej używaną domieszką przyspieszającą wiązanie i twardnienie zaczynu cementowego był chlorek wapnia (rys. 5). Obecnie jednak domieszki zawierające chlorki, w tym CaCl_2 , zostały wyeliminowane z użycia ze względu



Rys. 3. Fazy wiązania i twardnienia zaczynu cementowego (wg [4])

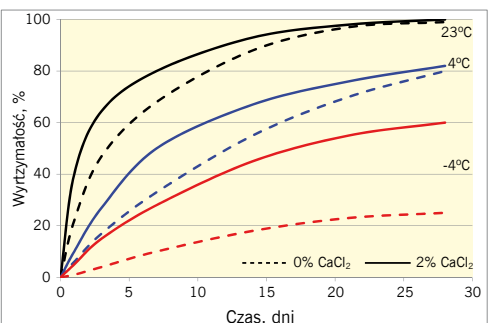
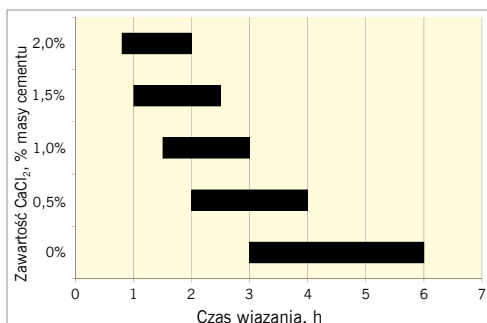


na korozję stali zbrojeniowej. Obecność chlorków może także obniżyć trwałość samego betonu na skutek korozji chlorkowej – obniżenia wytrzymałości na skutek powstawania zasadowych soli zawierających jony chlorkowe, oraz zwiększenia skurczu betonu. Już zawartość chlorków w betonie w ilości 0,4% w stosunku do masy cementu może powodować punktowe ubytki zbrojenia („korozja wżerowa”); w przypadku elementów sprężonych groźne są nawet mniejsze ilości jonów Cl^- (norma PN-EN 206-1 dopuszcza maksymalnie 1% zawartości jonów chlorkowych w stosunku do masy cementu w betonie niezbrojonym, 0,2% w żelbecie i 0,1% w elementach sprężanych).

Rys. 4. Przykładowy przebieg wydzielania ciepła podczas hydratacji cementu

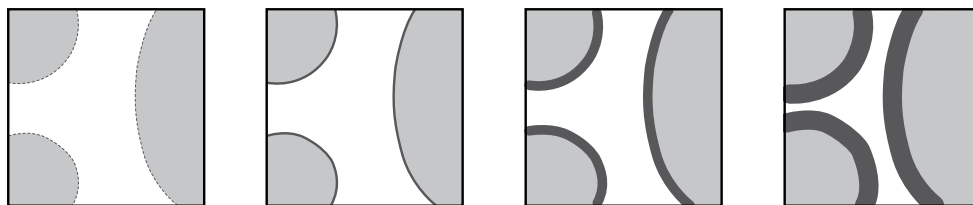
Wśród bezchlorkowych domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie betonu można wymienić na przykład azotany (V), azotany (III), węglan sodu i potasu, siarczan sodu i potasu, rodanek potasu (stosowany zwłaszcza w warunkach obniżonej temperatury) oraz związki organiczne, np. trietanolaminę, mrówczan wapnia, a także kwasy karboksylowe, formaldehyd lub żywice fenolowe. Mechanizmy przyspieszania wiązania i twardnienia betonu przez domieszki nie zostały dotąd ostatecznie wyjaśnione. Formułowane są różne hipotezy; najczęściej wymienia się:

- zmiany równowag jonowych w fazie ciekłej

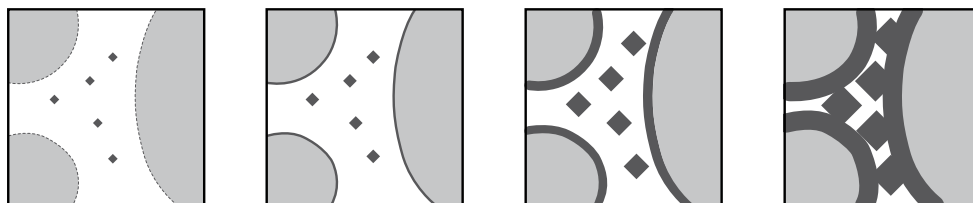


Rys. 5. Przyspieszenie wiązania i twardnienia betonu pod wpływem domieszki CaCl_2 , na podst. danych Kalifornijskiego Instytutu Technologicznego

Rys. 6. Idea przyspieszenia wiązania cementu przez domieszkę zawierającą zarodki krystalizacji fazy C-S-H – szybsze uciągnięcie struktury



Rozwój struktury zaccynu cementowego – bez domieszki



Rozwój struktury zaccynu cementowego – z domieszką

zaccynu cementowego; jony Cl^- dzięki dużej szybkości dyfuzji wnikają do wnętrza warstwy hydratów pokrywających ziarna alitu szybciej niż kationy z roztworu, wywołując przeciwnie skierowaną migrację jonów OH^- (w celu zachowania równowagi elektrycznej w roztworze). To z kolei powoduje szybszą krystalizację portlandytu i rozpuszczanie krzemianu, co przyczynia się do przyspieszenia reakcji C_3S z wodą

- działanie katalityczne
- ułatwienie zarodkowania fazy C-S-H
- zwiększenie przepuszczalności warstwy hydratu; domieszka może powodować, że kierunek wzrostu C-S-H na cząstkach krzemianu trójwapienia staje się w większym stopniu prostopadły w stosunku do fazy bezwodnej. W efekcie powierzchnia alitu wolniej pokrywa się warstwą hydratu, przez co ułatwiony jest dostęp wody do warstwy niehydratyzowanej.

Nowoczesne domieszki przyspieszające

Nowoczesne rozwiązanie w zakresie przyspieszenia wiązania i twardnienia betonu stanowi koncepcja

wykorzystania zarodków krystalizacji fazy C-S-H. Domieszka tego rodzaju zawiera mikroskopijne kryształki uwodnionego krzemianu wapnia, które zostają rozproszone w fazie ciekłej zaccynu cementowego. W rezultacie tworzenie się fazy C-S-H przebiega nie tylko na powierzchni ziaren cementu, ale także w przestrzeniach międzyziarnowych. Faza uwodnionych krzemianów – dominująca ilościowo w stwardniałym zaccynie cementowym – powstaje szybciej, co bezpośrednio skutkuje szybszym wiązaniem i twardzeniem betonu (rys. 6). Domieszki wykorzystujące powyższy mechanizm kreują, być może, nową perspektywę stosowania środków przyspieszających wiązanie i twardnienie betonu. Są one skuteczne, a zarazem – w przeciwieństwie do domieszek chlorkowych i wielu innych tradycyjnych przyspieszaczy – bezpieczne dla betonu i stali zbrojeniowej.

Podsumowanie

Domieszki przyspieszające, które były jednymi z pierwszych szeroko stosowanych modyfikatorów betonu, obecnie straciły na znaczeniu. Przyczyniło się do tego zagrożenie, jakie tradycyjne środki przyspieszające, zwłaszcza chlorkowe, stwarzają dla trwałości betonu i żelbetu, a także rozwój technologii cementu i betonu. Nowe możliwości stwarzają domieszki wykorzystujące mechanizm przyspieszenia wiązania i twardnienia przez wprowadzenie zarodków C-S-H do fazy ciekłej zaccynu cementowego; są one bezpieczne dla betonu i stali zbrojeniowej.

dr hab. inż. Paweł Łukowski, prof. PW

Literatura

- 1 Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Polski Cement/PWN, Kraków-Warszawa 2010
- 2 Winter N.B., *Understanding cement*, WHD Microanalysis Consultants Ltd., Woodbridge, Wlk. Brytania 2012
- 3 Czarnecki L., *Dlaczego beton ma przyszłość?* „Budownictwo, Technologie, Architektura”, 3, 2003, 24-27
- 4 Czarnecki L., *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 1995



foto: Michał Braszczyński