

Domieszki do betonu

– kierunki rozwoju i problemy do rozwiązania

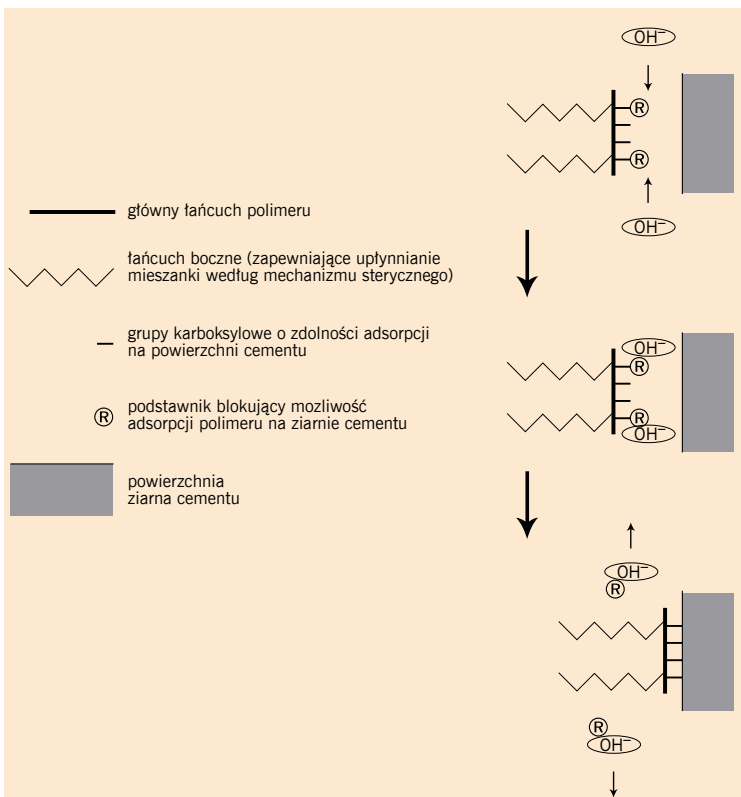
Rosnące wymagania ze strony użytkowników narzucają konieczność stałego ulepszania właściwości mieszanki betonowej i betonu stwardniałego. Obok doskonalenia betonów zwykłych, rozwijane są także inne rodzaje betonów, odpowiadające specyficznym wymaganiom, zależnym od przeznaczenia, sposobu dostawy (transportu), technologii wykonywania itp. Jednym z podstawowych elementów umożliwiających ten rozwój jest coraz szersze stosowanie domieszek, tzn. modyfikatorów dodawanych podczas wykonywania mieszanki betonowej w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu w betonie. Domieszki do betonu stanowią obecnie jedną z najszybciej rozwijających się grup materiałów budowlanych.

Rozwój domieszek upłynniających

Znaczenie domieszek w technologii betonu wciąż wzrasta – znaczenie domieszek w rozwoju betonów nowej generacji (np. ultrawytrzymałych) uważa się obecnie za większe niż znaczenie cementu. Jednakże stosowanie domieszek wiąże się nadal z poważnymi problemami. Jednym z podstawowych jest zbyt krótki czas działania typowych superplastyfikatorów. Stopniowa utrata zdolności do upłynniania przez domieszki polimerowe wynika z trzech możliwych mechanizmów:

- chemicznej degradacji (rozkładu) polimeru w alkalicznym środowisku zaczynu cementowego
- otaczania polimeru, zaadsorbowanego na powierzchni ziarna cementu, przez produkty hydratacji cementu

Rys. 1. Mechanizm spowolnienia adsorpcji domieszki polimerowej na powierzchni ziaren cementu przez stopniową hydrolizę w zasadowym środowisku zaczynu cementowego



– zmian kształtu łańcucha polimeru, który adsorbując się na ziarnie cementu, dostosowuje się do położenia centrów aktywnych na powierzchni ziarna i w ten sposób traci częściowo lub nawet całkowicie możliwości działania upłynniającego. Pierwszy z tych mechanizmów jest związany z odpornością chemiczną domieszki i może być wyeliminowany przez odpowiedni dobór polimeru. Dwa pozostałe mechanizmy są związane z adsorpcją domieszki na powierzchni ziaren cementu – jeśli następuje ona zbyt szybko, to upłynnienie mieszanki betonowej jest duże, ale krótkotrwałe. Jedno z najbardziej obiecujących rozwiązań tego problemu jest owocem rozwoju nanotechnologii i polega na odpowiednim kształtowaniu łańcucha polimeru na poziomie subcząsteczkowym. Do łańcucha głównego dołącza się długie łańcuchy boczne, uzyskując tzw. strukturę grzebieniową, która z dużą skutecznością zapobiega zbrilaniu się ziaren cementu. Z kolei grupy karboksylowe w łańcuchu głównym modyfikuje się tak, aby utrudnić adsorpcję polimeru na ziarnie cementu. W zasadowym środowisku zaczynu cementowego dochodzi do reakcji hydrolizy, w wyniku której podstawnik blokujący adsorpcję jest częściowo usuwany (rys. 1). W ten sposób część polimeru znajduje się zawsze w fazie ciekłej i ulega adsorpcji stopniowo, utrzymując ciekłość mieszanki przez długi okres, często znacznie przekraczający 120 minut. W 1992 roku opatentowano jako domieszkę upłynniającą preparat zawierający difosfonian politlenku etylenu, który wykazuje skuteczne działanie upłynniające przez 8 godzin (!). Zastosowanie takiej domieszki jest jak na razie ograniczone – także ze względów ekonomicznych. Wskazuje ona jednak kierunek, w którym będzie podążać inżynieria materiałów budowlanych w zakresie nowoczesnych modyfikatorów betonu.

Inna grupa problemów związanych ze stosowaniem domieszek objawia się zwykle przedwczesnym sztywnieniem mieszanki betonowej, a także zmiennością konsystencji w przypadku stosowania tej samej domieszki z różnymi cementami (zachodzi tu analogia ze stosowaniem różnych domieszek i tego samego cementu). Problemy te określa się ogólnie jako niekompatybilność domieszki z cementem. Obecnie przyjmuje się, że skuteczność domieszek zależy w większym stopniu od rodzaju cementu niż od jego zawartości. Wagę problemu docenia się na szczeblu europejskim – w ramach 5 Programu Ramowego w roku 2001 rozpoczęto szeroko zakrojony, wieloletni program badawczy w tym zakresie.

Problemy związane z niekompatybilnością domieszki i cementu można podzielić na dwie grupy: powodowane zakłócaniem przez domieszkę hydratacji cementu oraz związane z adsorpcją domieszek na ziarnach cementu.

Jednym z problemów zaliczanych do pierwszej z wyżej wymienionych grup jest przedwczesne sztywnienie mieszanki betonowej (fałszywe wiązanie). Zjawisko to zaobserwowano np. przy stosowa-

niu domieszek uplastyczniająco-napowietrzających zawierających kwas lignosulfonowy. Przyczyną jest absorbowanie przez kwas jonów wapnia i jonów wodorotlenowych z wody zarobowej. Zmniejszenie stężenia jonów powoduje, że powstające kryształy etryngitu są wyraźnie większe i w rezultacie gorzej upakowane niż przy wyższej alkaliczności zaczynu cementowego; nie blokują powierzchni nieprzereagowanych ziaren cementu i nie spowalniają wystarczająco jego hydratacji w początkowym okresie wiązania (rys. 2).

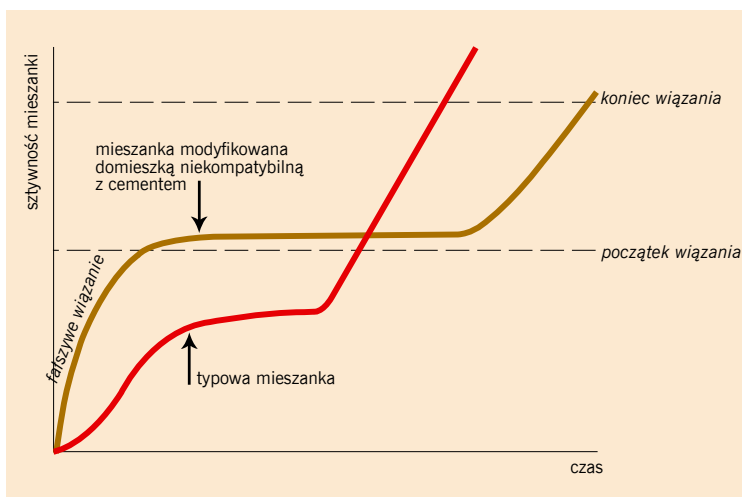
Problemy związane z adsorpcją domieszek na powierzchni ziaren cementu mogą wynikać z różnej zdolności niektórych domieszek do adsorpcji, w zależności od fazy dominującej na powierzchni ziarna. Np. kwas naftalenowo-sulfonowy i jego pochodne (sulfonowane naftaleniany) adsorbują się znacznie słabiej na alicie i belicie niż na C_3A i C_4AF . W rezultacie efekt upłynnienia mieszanki może być wyraźnie zróżnicowany w przypadku różnych rodzajów cementu. Z kolei polikarboksylany, stosowane jako domieszki upłynniające nowej generacji, okazują się niekompatybilne z cementami o podwyższonej zawartości rozpuszczalnych alkaliów. Przyczyną bardzo dużej efektywności tego rodzaju domieszek jest efekt steryczny, powodowany przez boczne łańcuchy tlenu polietylenu. Stwierdzono, że niektóre alkalia wchodzą w reakcje z grupami obecnymi w łańcuchach tlenu polietylenu, powodując ich skrócenie i w rezultacie osłabienie efektu upłynnienia.

Niekompatybilność może dotyczyć nie tylko cementu, ale również dodatków pucolanowych. Wykryto np., że polikarboksylany źle współdziałają z niektórymi rodzajami pyłu krzemionkowego, czego efektem może być nadmierny skurcz plastyczny betonu.

Zagadnieniem stale obecnym w pracach badawczych jest określenie optymalnego czasu dodania domieszki upłynniającej do mieszanki betonowej. Superplastyfikatory niektórych rodzajów, np. zawierające żywice akrylowe lub sulfoniany, powinny być dodawane nie wcześniej niż po 2 minutach od pierwszego kontaktu cementu z wodą; wprowadzone do mieszanki betonowej zbyt szybko, tracą nawet 50% swoich właściwości upłynniających. Z kolei z prowadzonych obecnie badań wynika, że opóźnienie dodania domieszki z reguły poprawia właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Optymalne opóźnienie niektórzy badacze określają na 10 min od dodania wody zarobowej. Mechanizm tego zjawiska nie jest jednak do końca jasny i budzi wciąż wiele wątpliwości, dlatego nie należy się spodziewać w najbliższym czasie sformułowania jednoznacznych zaleceń w tym zakresie.

Inne rodzaje domieszek

Rozwój domieszek jest w dużej mierze związany z rozwojem nowych odmian betonu i koniecznością dostosowywania tego materiału do zmieniających się potrzeb i rosnących wymagań. Można tu wymienić na przykład samozagęszczalne mieszanki betonowe; postęp w tym zakresie jest związany z wprowadzaniem nowych rodzajów domieszek zwiększających wiązłość wody, nadających mieszance betonowej zwiększoną spoiwość (rys. 3). Zastosowanie nowoczesnych domieszek upłyn-

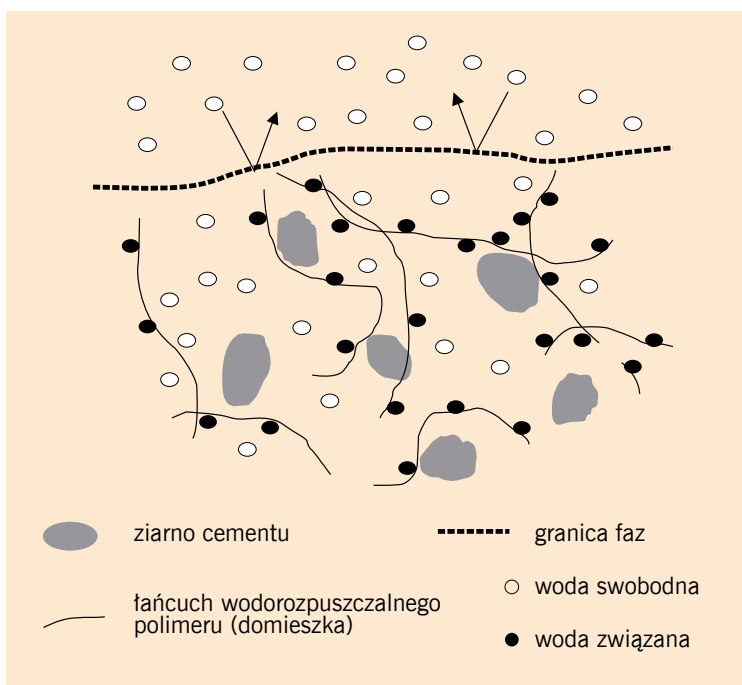


niających i poprawiających spoiwość mieszanki betonowej pozwoliło na wypracowanie koncepcji „betonu o zerowym koszcie energetycznym wytworzenia” (ang. zero-energy concrete). Ta optymistyczna nazwa oznacza wytwarzany w wytwórni prefabrykatów beton z rodzaju „autotechnologicznych”, który jest układany, zagęszczany i pielęgnowany bez dostarczania energii z zewnątrz – wyłącznie dzięki zawartości odpowiednich modyfikatorów (a zatem jest samopoziomowalny, samozagęszczony i samopielęgnujący; tę ostatnią właściwość można uzyskać stosując w charakterze domieszek polimery wodorozpuszczalne, znacznie zwiększające zdolność mieszanki do zatrzymywania wody). Jak dotąd brak jednak potwierdzenia, że koncepcja ta została gdzieś całkowicie zrealizowana.

Rosnąca świadomość problemów związanych z trwałością żelbetu powoduje duże zainteresowanie inhibitorami korozji stali zbrojeniowej. Z ostatnio prowadzonych badań wynika, że szczególnie efektywne mogą okazać się inhibitory mieszane, zawierające kilka różnych składników wykazujących korzystne efekty synergiczne, jakkolwiek szczegółowy mechanizm tych efektów pozostaje nie do końca rozpoznany (rys. 4).

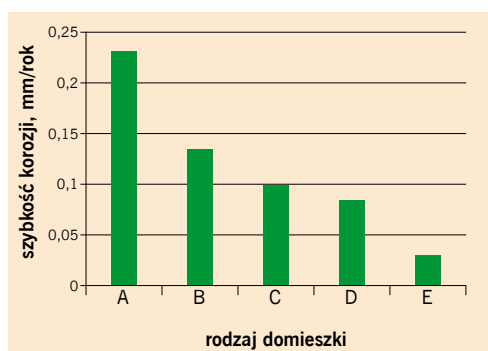
Rys. 2. Przebieg wiązania typowej mieszanki betonowej oraz mieszanki modyfikowanej domieszką zawierającą kwas lignosulfonowy (wg Uchikawy)

Rys. 3. Mechanizm działania domieszki zwiększającej wiązłość wody



Rys. 4. Szybkość korozji stali zbrojeniowej wbudowanej w beton przy zastosowaniu różnych inhibitorów korozji: A – bez domieszki; B – wodorotlenek sodu (1%); C – wodorotlenek sodu (1%) + cytrynian sodu (1%); D – wodorotlenek sodu (1%) + cytrynian sodu (1%) + cynian sodu (1%); E – wodorotlenek sodu (1%) + cytrynian sodu (1%) + tlenek wapnia (0,5%).

Na podstawie danych Saraswathy'ego



Jednym ze sposobów obniżania kosztu materiałowego jest wykorzystywanie materiałów odpadowych. Ciekawą propozycją jest zastosowanie melasy buraczanej – odpadu z przemysłu cukrowniczego – jako domieszki opóźniającej wiązanie i uplastyczniającej. Taka domieszka działa skuteczniej niż lignosulfonian (rys. 5); problemem może się jednak okazać podwyższona zawartość jonów chlorkowych w surowcu.

Ekologiczne aspekty stosowania domieszek do betonu

W wielu krajach z zastosowaniem domieszek wykonuje się dziś ponad 80% betonu. Powstaje pytanie: czy domieszki, stosowane tak powszechnie, wywierają znaczący wpływ na środowisko naturalne?

Domieszkę do betonu wprowadza się w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu. Biorąc pod uwagę, że zawartość cementu w betonie zwykłym nie przekracza 20%, całkowita zawartość domieszki w betonie jest mniejsza niż 1%. Ponadto, po stwardnieniu betonu związki chemiczne wchodzące w skład domieszki pozostają trwale wbudowane w strukturę stwardniałego zaczynu, zatem nie mają wpływu na środowisko; jak dotąd nie stwierdzono wydzielania z betonu zawartych w nim domieszek.

Wpływ domieszek na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu w wielu przypadkach prowadzi do skutków korzystnych dla środowiska.

Przemysł betonowy na świecie zużywa rocznie ponad 800 mln m³ wody. Stosowanie domieszek upłynniających pozwala na zmniejszenie ilości zużywanej wody zarobowej, co wobec ograniczonych i stale kurczących się zasobów tego surowca ma bezsprzecznie duże znaczenie proekologiczne. Poprawa konsystencji uzyskiwanych mieszanek betonowych, w tym zwłaszcza wprowadzenie mieszanek samozagęszczalnych, samopoziomowalnych itp., oznacza mniej uciążliwego dla ludzi i środowiska wibrowania (hałas, drgania). Dzięki domieszkom beton wykazuje większą trwałość, a zatem wymaga mniejszego obciążenia środowiska przy naprawach konstrukcji betonowych. Wreszcie, pozyskiwanie niektórych domieszek stanowi dogodny sposób zagospodarowania odpadów lub produktów ubocznych z różnych gałęzi przemysłu.

Podsumowanie

Domieszki do betonu stanowią jedną z najszybciej rozwijających się grup materiałów budowlanych, chociaż wiele zagadnień pozostaje wciąż nierozwiązanych. W XX wieku największa uzyskana wytrzymałość na ściskanie betonu wyniosła ≥ 600 MPa; w obecnym stuleciu można oczekiwać – w głównej mierze dzięki modyfikatorom – wyprodukowania betonu o wytrzymałości na ściskanie sięgającej 1 GPa = 1000 MPa (za P.-C. Aitcinem). Można to uznać za zdecydowanie optymistyczną prognozę zarówno dla betonu jak i dla domieszek.

dr inż. Paweł Łukowski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Lądowej

Przy opracowaniu artykułu wykorzystano między innymi informacje prezentowane w czasopismach „Cement and Concrete Research”, „Building and Environment”, „Construction and Building Materials” oraz w materiałach międzynarodowych konferencji CANMET/ACI „Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”.

Niniejszy artykuł powstał częściowo w ramach realizacji grantu statutowego Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej

Rys. 5. Opóźnienie wiązania mieszanki betonowej przez domieszki zawierające różne odmiany melasy buraczanej w porównaniu z tradycyjną domieszką opóźniająca oraz mieszanką niemodyfikowaną. Na podstawie danych Jumadurdiyeva

