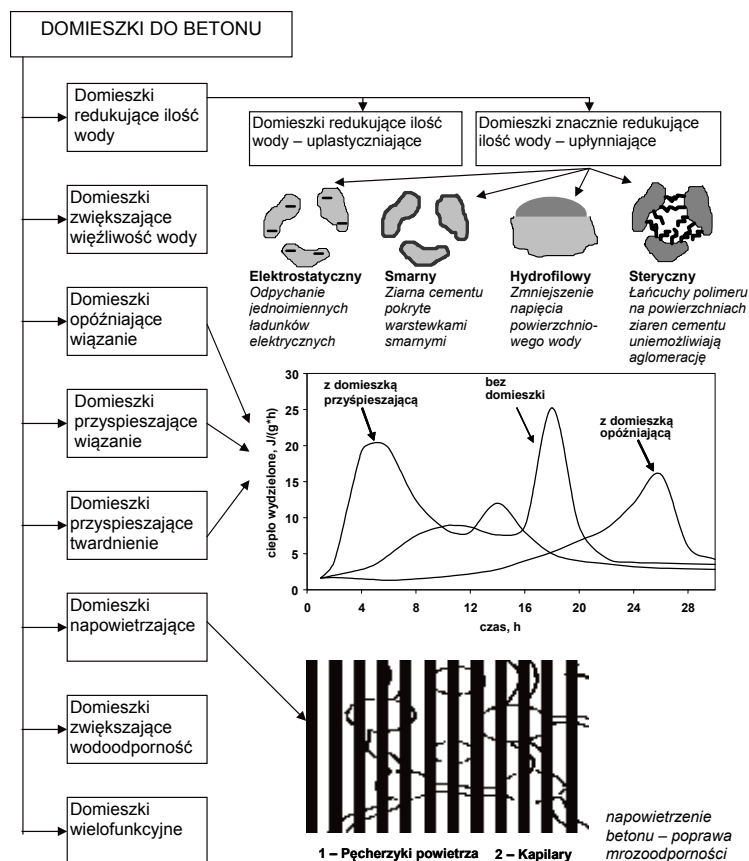


Nowe osiągnięcia w dziedzinie domieszek do betonu

Rosnące wymagania ze strony użytkowników narzucają konieczność stałego ulepszania właściwości betonu. Jednym z elementów umożliwiających ten rozwój jest coraz szersze stosowanie domieszek, które stanowią racjonalny i skuteczny środek modyfikacji cech zarówno mieszanki betonowej, jak i betonu stwardniałego. W niniejszym artykule przedstawiono najnowsze osiągnięcia i trendy badawcze w dziedzinie domieszek do betonu.

Domieszka do betonu to, zgodnie z normą PN-EN 934-2, materiał dodawany podczas wykonywania mieszanki betonowej w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu w betonie. Większe zawartości substancji modyfikujących określa się jako dodatki. Do domieszek nie zalicza się produktów dodawanych w czasie mielenia klinkieru portlandzkiego. Zgodnie z normą PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Domieszki do betonu. Definicje i wymagania”, domieszki klasyfikuje się ze względu na skutki modyfikacji – decyduje główny kierunek oddziaływania domieszki (rys. 1). W przypadku gdy dana domieszka oddziałuje na więcej niż jedną właściwość mieszanki betonowej lub stwardniałego betonu, jest ona traktowana jako kompleksowa (wielofunkcyjna).

Rys. 1. Klasyfikacja domieszek do betonu wg normy PN-EN 934-2 oraz mechanizmy działania ich podstawowych rodzajów

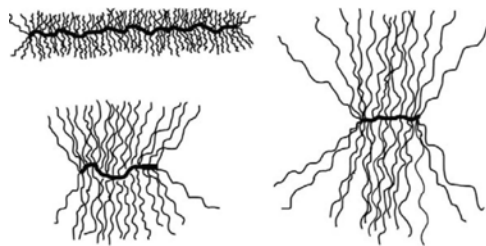


Domieszki upłynniające

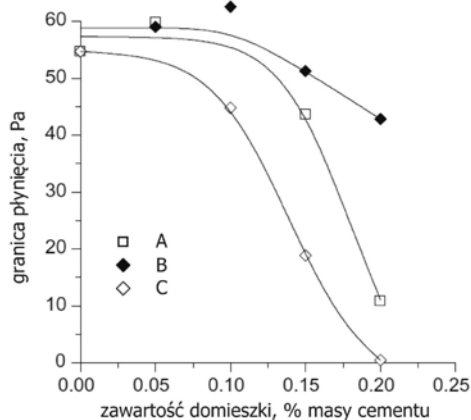
Domieszki wpływające na konsystencję mieszanki betonowej stanowią wciąż najliczniejszą grupę modyfikatorów betonu. Celem ich stosowania jest zwiększenie płynności mieszanki przy zachowaniu stałego współczynnika woda/cement albo zachowanie konsystencji przy zmniejszonej ilości wody zarobowej – zmniejszeniu współczynnika w/c. Rozróżnia się domieszki uplastyczniające (redukcją ilość wody), które pozwalają na zmniejszenie ilości wody zarobowej o co najmniej 5%, oraz domieszki upłynniające (znacznie redukując ilość wody), tzw. superplastyfikatory, pozwalające na zmniejszenie ilości wody o więcej niż 12% (superplastyfikatory nowej generacji nawet powyżej 30%). Pod względem chemicznym, jako superplastyfikatory nadal stosowane są sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe i naftalenowo-formaldehydowe, modyfikowane lignosulfoniany wapnia lub sodu i różne kopolimery, np. kwasu metakrylowego z glikolem polietylenowym. Jednak coraz częściej są one zastępowane przez domieszki upłynniające nowej generacji, zawierające przede wszystkim polikarboksylany, kopolimery kwasu akrylowego z akrylanami oraz sieciowane żywice akrylowe. Postęp w dziedzinie domieszek upłynniających jest związany przede wszystkim z rozwojem wiedzy oraz możliwości technologicznych, które pozwalają tę wiedzę zastosować w praktyce.

Skuteczność działania superplastyfikatorów nowej generacji zależy w znacznej mierze od ukształtowania tworzących je makrocząstek – łańcuchów polimerowych. Cząsteczki te mają strukturę grzebieniową, tzn. składają się z łańcucha głównego, którego funkcją jest adsorpcja na ziarnie cementu, oraz dołączonych do niego łańcuchów bocznych, których zadaniem jest steryczne przeciwdziałanie zbrylaniu się ziaren cementu i w efekcie upłynnienie mieszanki betonowej. Sprawą kluczową z punktu widzenia skuteczności upłynnienia jest właściwy dobór częstotliwości występowania i długości łańcuchów bocznych (rys. 2).

Wnioski praktyczne mogą być wyciągnięte z rozważań teoretycznych, uwzględniających termodynamikę procesów zachodzących w układzie zaczyn cementowy – domieszka. Dla skutecznego upłynnienia mieszanki betonowej konieczna jest adsorpcja

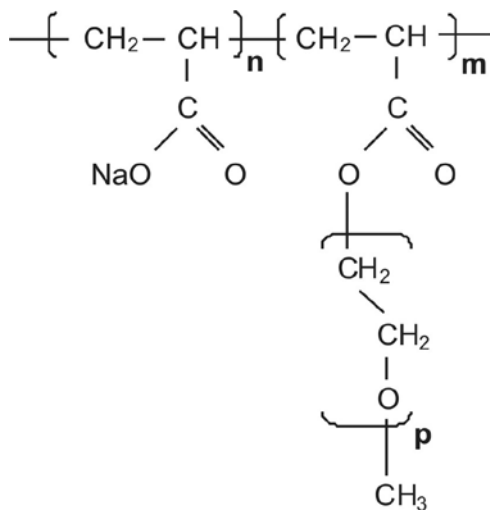


Rys. 2. Różne ukształtowanie wewnętrznej struktury makrocząstek w domieszkach upłynniających nowej generacji wg J. Planka i wsp.

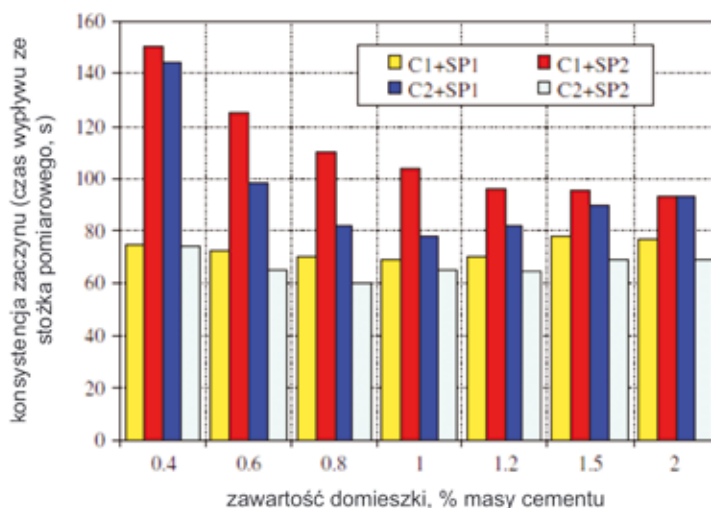


Rys. 3. Granica płynięcia mieszanki betonowej vs zawartość domieszek upłynniających o różnej budowie makrocząsteczki: A – łańcuchy boczne krótkie, rzadko rozmieszczone; B – łańcuchy boczne długie, gęsto rozmieszczone; C – łańcuchy boczne długie, rzadko rozmieszczone (wg A. Zingga i wsp.)

polimeru na powierzchni ziaren cementu. Adsorpcja ta, jak każdy proces w przyrodzie, może przebiegać spontanicznie, jeżeli prowadzi do zmniejszenia energii swobodnej układu, tzn. $\Delta G < 0$. Na summaryczną zmianę energii wewnętrznej składa się zmiana entalpii, ΔH , oraz entropii, ΔS ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, gdzie T – temperatura). W przypadku domieszki polimerowej o krótkich łańcuchach bocznych, adsorpcja następuje przede wszystkim na skutek przyciągania elektrostatycznego, jest więc procesem egzotermicznym – następuje zmniejszenie entalpii ($\Delta H < 0$). Natomiast adsorpcja makrocząsteczek o długich łańcuchach bocznych jest związana ze wzrostem entropii ($\Delta S > 0$) na skutek odłączania jonów związanych wcześniej z grupami karboksylowymi w łańcuchu głównym polimeru. W obu przypadkach efektem jest, zgodnie z podanym wyżej wzorem, zmniejszenie energii swobodnej. Jak wykazał J. Plank i wsp. (*Cement and Concrete Research 5/2010*), jony wapnia (Ca^{2+}) w zaczynie cementowym powodują stopniowe zobojętnianie ładunku elektrycznego makrocząsteczki, co powoduje, że adsorpcja polimeru na ziarnie cementu staje się mniej egzotermiczna ($\Delta H \rightarrow 0$). W przypadku domieszek o krótkich łańcuchach bocznych oznacza to, że mniejsza jest także zmiana energii wewnętrznej ($\Delta G \rightarrow 0$), a zatem efektywność adsorpcji spada. Natomiast zachowany jest wzrost entropii, dlatego domieszki o długich łańcuchach bocznych zachowują zdolność do osadzenia się na ziarnach cementu. Ci sami autorzy wskazali też (*Cement and Concrete Research 1/2010*) na inną przewagę cząsteczek o długich łańcuchach bocznych: w mniejszym stopniu wbudowują się one w kryształy uwodnionych glinianów wapnia, powstających w trakcie twardnienia zaczynu cementowego, dzięki czemu dłużej zachowują zdolność do efektywnego działania. Powyższe rozważania potwierdzili eksperymentalnie A. Zingga i wsp. (*Cement and Concrete Composites 3/2009*). W trakcie badań najskuteczniejsze okazały się domieszki upłynniające zawierające długie, ale względnie rzadko rozmieszczone łańcuchy boczne (rys. 3). Większa długość łańcuchów bocznych powoduje mniejsze opóźnienie wiązania cementu, a ich radsze rozmieszczenie sprzyja adsorpcji na ziarnach cementu.

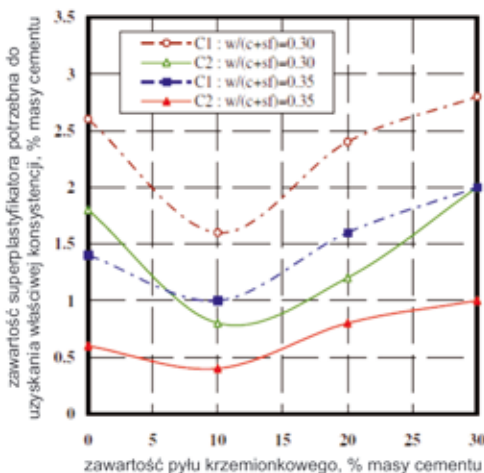


Rys. 4. Możliwości kształtowania wewnętrznej struktury superplastyfikatorów nowej generacji na przykładzie kopolimeru metakrylan glikolu polimetyloetylowego – kwas metakrylowy (w postaci soli sodowej): parametry decydujące o długości łańcuchów bocznych (n) i częstotliwości ich występowania (m/n) mogą być swobodnie dobierane

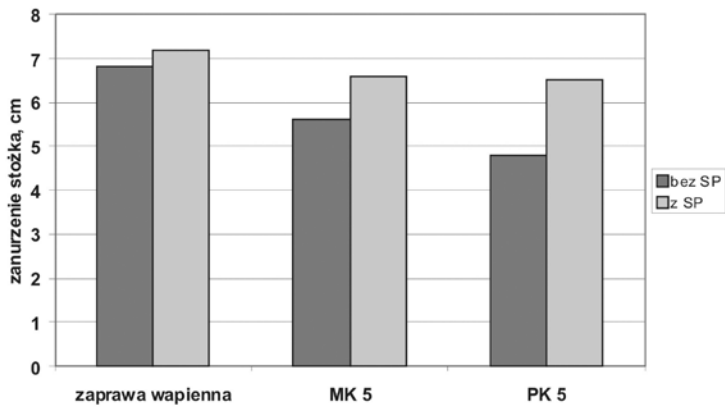


Przytoczone rozważania wskazują, jak znaczny jest postęp w rozumieniu mechanizmów działania domieszek, jednak rzeczywistą użyteczność nadaje teorii dopiero możliwość jej praktycznego zastosowania. Dzięki osiągnięciom nanotechnologii można obecnie niemal dowolnie kształtować – na drodze syntezy chemicznej – wewnętrzną strukturę polimerów (rys. 4), co pozwala na weryfikację przydatności i wprowadzanie do użytkowania specjalnie zaprojektowanych modyfikatorów betonu. Wciąż aktualny jest problem kompatybilności – współdziałania domieszek z różnymi cementami. Badania A. Hallala i wsp. (*Construction and*

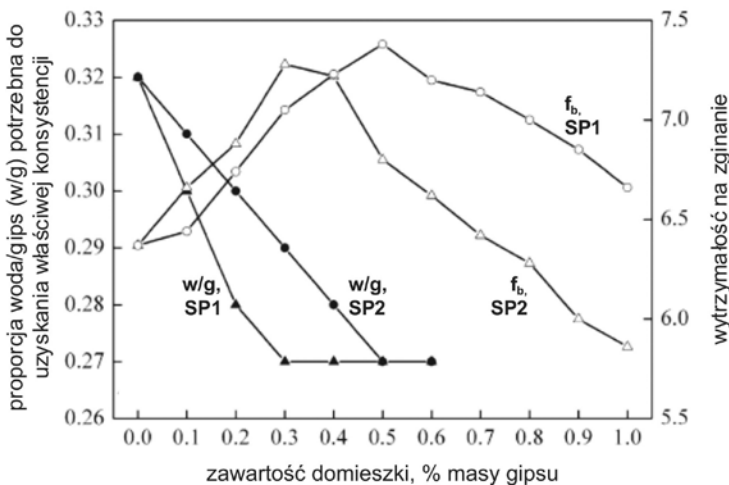
Rys. 5. Konsystencja zaczynów cementowych wykonanych z różnych cementów (C1 – cement portlandzki wieloskładnikowy, C2 – cement pucolanowy) o różnych zawartościach dwóch superplastyfikatorów (SP1 – sulfonian polinaftalenu, SP2 – żywica melaminowa) wg A. Hallala i wsp.



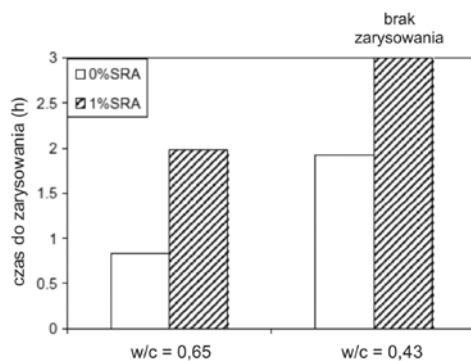
Rys. 6. Skuteczność domieszki upłynniającej przy różnych zawartościach pyłu krzemionkowego w mieszance betonowej wykonanej z cementów o różnej zawartości C_1 ($C_1 > C_2$) wg E.H. Kadriego i wsp.



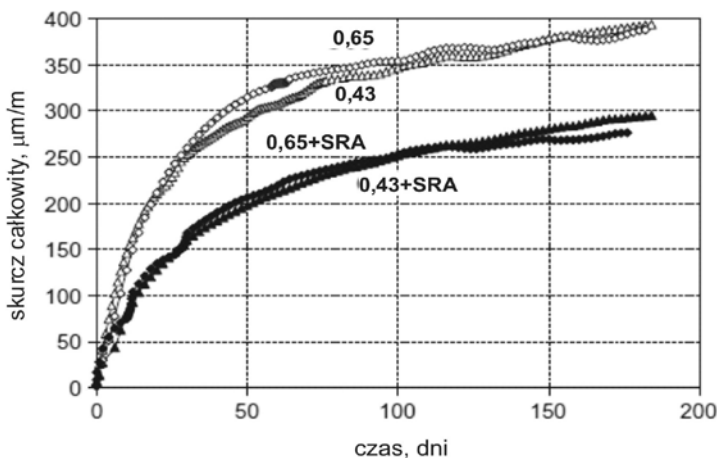
Rys. 7. Konsystencja mieszanek zaprawy wapiennej zawierającej w spoiwie 5% metakaolinu (MK) i pyłu krzemionkowego (PK) z superplastyfikatorem i bez niego



Rys. 8. Efekty zastosowania domieszek upłynniających (SP1 – sulfonowana żywica melaminowo-formaldehydowa, SP2 – polikarboksylan) do zaczynu gipsowego wg B. Guana



Rys. 9. Skuteczność domieszki przeciwskurczowej w zapobieganiu wczesnemu zarysowaniu betonu wg J. Saliby i wsp.



Rys. 10. Skurcz całkowity betonu o różnych w/c, zawierającego domieszki przeciwskurczową lub bez niej, wg J. Saliby i wsp.

Building Materials...) po raz kolejny dowodzą, że formułowanie w tym obszarze jednoznacznych reguł jest bardzo trudne; te same domieszki działają bardzo różnie, a czasem wręcz odmiennie, przy zastosowaniu do różnych cementów (rys. 5). Stwierdzono natomiast istnienie zależności między skutecznością superplastyfikatora a zawartościami niektórych dodatków mineralnych do betonu. W przypadku pyłu krzemionkowego E.H. Kadri i wsp. (*Construction and Building Materials...*) podają, że optymalna zawartość (ze względu na efektywność domieszki upłynniającej) tego dodatku wynosi ok. 10% masy cementu, i jest w dużej mierze niezależna od współczynnika w/c (rys. 6).

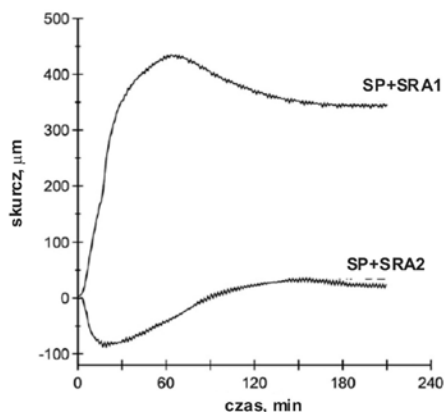
Interesującym kierunkiem badawczym o potencjalnie dużym znaczeniu praktycznym jest zastosowanie domieszek upłynniających do materiałów o spoiwach innych niż cementowe. Obiecujące rezultaty w stosunku do zapraw wapiennych (rys. 7) uzyskał autor niniejszego artykułu (P. Łukowski, *Materiały Budowlane...*). Natomiast B. Guan i wsp. (*Cement and Concrete Research...*) donoszą o skutecznym upłynnieniu za pomocą domieszek zwykle używanych do mieszanek betonowych, zaczynu gipsowego. Uzyskano zmniejszenie zawartości wody o ponad 15% przy zachowaniu niezmięnionej konsystencji, co pozwoliło na zmniejszenie zarówno całkowitej porowatości, jak i średniego rozmiaru porów, a w efekcie poprawę wczesnej (po 2 h) wytrzymałości tworzywa na zginanie o 25 do 40% (rys. 8).

Domieszki przeciwskurczowe

W ostatnim czasie dużo uwagi poświęca się także domieszkom przeciwskurczowym (ang. SRA – shrinkage reducing admixtures). Jak wykazali J. Saliba i wsp. (*Cement and Concrete Composites...*), domieszki te powodują zwiększenie całkowitej porowatości betonu, ale znacząco zmniejszają udział dużych porów (300-1000 nm). Zapobiega to wczesnemu zarysowaniu (rys. 9), ponieważ pory o mniejszych rozmiarach wolniej tracą wodę w czasie wysychania betonu. Całkowity skurcz betonu w dłuższym czasie także zostaje skutecznie ograniczony w porównaniu z betonem bez domieszki (rys. 10).

Ciekawym przykładem współdziałania domieszki z innym rodzajem modyfikatora jest zastosowanie domieszki przeciwskurczowej do betonu zbrojonego włóknami z polialkoholu winylowego. Według A. Pasuello i wsp. (*Cement and Concrete Composites...*), domieszka typu SRA opóźnia zarysowanie i zmniejsza rozwarłość rys o ok. 40%. Z drugiej strony, dodatek włókien nie wpływa na czas wystąpienia rysy, natomiast może zmniejszyć rozwarłość rys aż o 70-90%. Jednoczesne zastosowanie domieszki przeciwskurczowej i włókien pozwala na wyraźną poprawę rysoodporności betonu w obu powyższych aspektach, także przy zmniejszonym dozowaniu włókien, co jest korzystne technologicznie.

Domieszki przeciwskurczowe są często stosowane łącznie z upłynniającymi, co jednak wymaga starannego ich doboru. Źle dobrany układ modyfikujący powoduje, że zamiast zmniejszenia skurczu można uzyskać efekt odwrotny (rys. 11).



Rys. 11. Odształcenie skurczowe próbek betonu wysokiej wytrzymałości przy zastosowaniu domieszki przeciwskurczowej niekompatybilnej (SRA1) i kompatybilnej (SRA2) z superplastyfikatorem wg Mora-Ruacho i wsp.



Rys. 12. Warstwa ochronna wokół ziarna krzemionki tworzona przez produkty reakcji SiO_2 z LiNO_3 w zaczynie cementowym wg X. Fenga i wsp.

Domieszki zapobiegające alkalicznej reakcji kruszywa

Wielu badaczy próbuje wyjaśnić odkrytą niedawno zdolność związków litu, zwłaszcza azotanu(V) litu, do zapobiegania korozji betonu na skutek alkalicznej reakcji kruszywa. Zajmujący się tym zagadnieniem X. Feng i wsp. (*Cement and Concrete Research...*) tłumaczą powyższe tworzeniem przez LiNO_3 , w środowisku zaczynu cementowego, specyficznych związków z reaktywną krzemionką: krystalicznego krzemianu litu Li_2SiO_3 oraz żelu krzemionkowego, w którym większość atomów wapnia jest zastąpionych przez atomy litu. Te dwie fazy otaczają miejsca występowania krzemionki (rys. 12), stanowiąc warstwę zabezpieczającą przed dostępem alkaliów. Żel zawierający atomy litu, w przeciwieństwie do produktu alkalicznej reakcji kruszywa, nie absorbuje wody i nie pęcznieje, nie stanowi więc zagrożenia korozyjnego.

D. Bulteel i wsp. (*Cement and Concrete Research...*) wykazali ponadto, że alkalicznej reakcji kruszywa zapobiega także wodorotlenek litu. W tym przypadku mechanizm zjawiska nie jest jeszcze do końca wyjaśniony; prawdopodobnie w obecności tego związku utrudnione jest powstawanie silanolu $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, które stanowi pierwszy etap reakcji alkaliów z krzemionką.

Podsumowanie

P.-C. Aitcin, światowy autorytet w dziedzinie technologii betonu, twierdzi, że mimo znacznych postępów nauki wciąż nie do końca rozumiemy mechanizmy działania domieszek, zwłaszcza ich współdziałanie z cementem i z innymi modyfikatorami. Mimo to domieszki do betonu stanowią jedną z najszybciej rozwijających się grup materiałów budowlanych. Badania w tym obszarze skutkują coraz większymi możliwościami kształtowania cech betonu zgodnie z potrzebami jego użytkowników. Opinia profesora Aitcina nakazuje ostrożność i przede wszystkim konieczność stałego weryfikowania doświadczonego proponowanych rozwiązań. Ten sam uczyony prognozuje jednak, że jeszcze w tym stuleciu, dzięki efektywnym modyfikatorom, zostanie wyprodukowany beton o wytrzymałości na ściskanie sięgającej 1 GPa = 1000 MPa. To zdecydowanie optymistyczna prognoza zarówno dla betonu, jak i dla domieszek.

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



foto: Michał Brańczyński