

Nowe osiągnięcia w dziedzinie DOMIESZEK DO BETONU

tekst: dr hab. inż. PAWEŁ ŁUKOWSKI, prof. PW, Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska

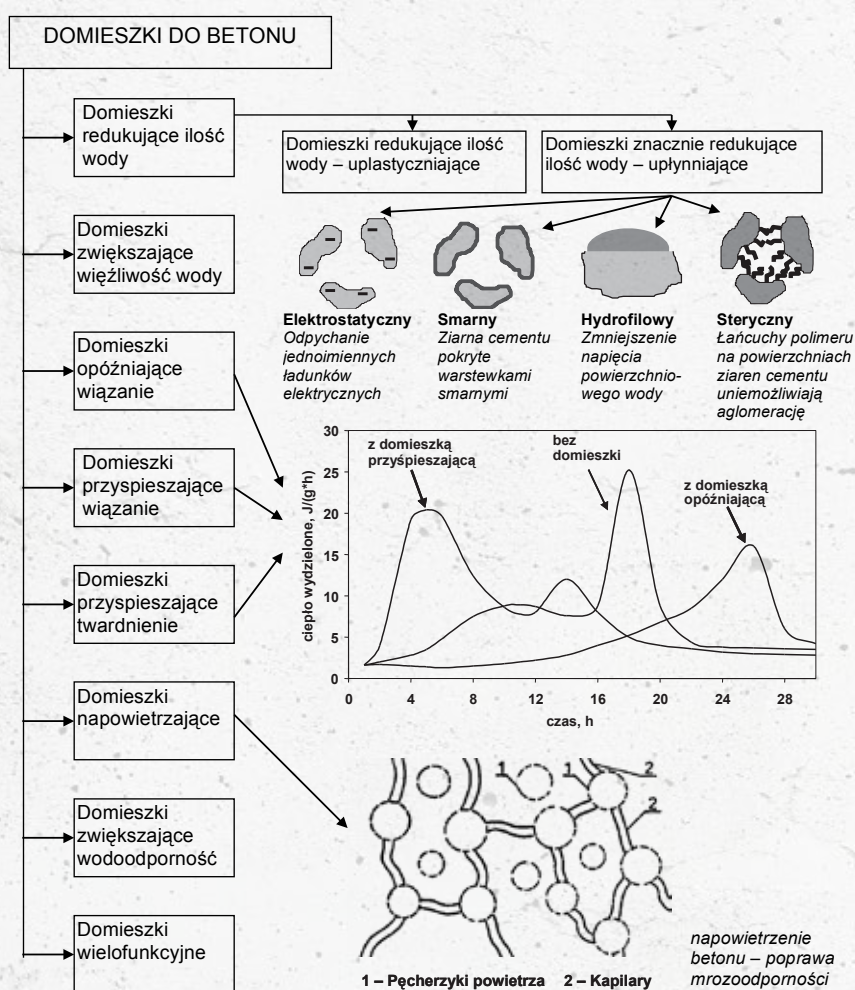
Rosnące wymagania ze strony użytkowników narzucają konieczność stałego ulepszania właściwości betonu. Jednym z elementów umożliwiających ten rozwój jest coraz szersze stosowanie domieszek, które stanowią racjonalny i skuteczny środek modyfikacji cech zarówno mieszanki betonowej, jak i betonu stwardniałego. 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. Do-*

mieszki do betonu. Definicje i wymagania, domieszki klasyfikuje się ze względu na skutki modyfikacji – decyduje główny kierunek oddziaływania domieszki (ryc. 1). W przypadku, gdy dana domieszka oddziałuje na więcej niż jedną właściwość mieszanki betonowej lub stwardniałego betonu, jest ona traktowana jako kompleksowa (wielofunkcyjna).

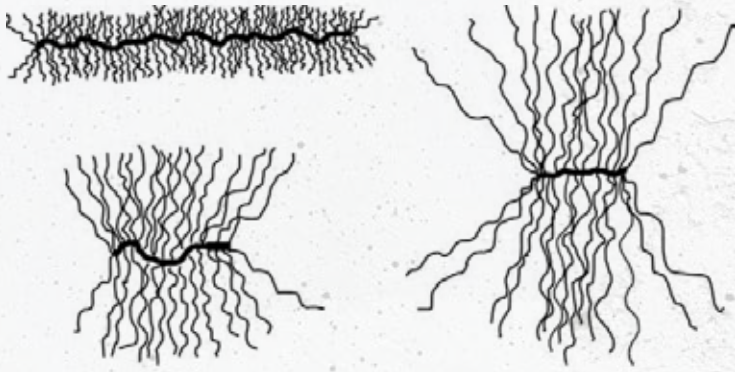


Ryc. 1. Klasyfikacja domieszek do betonu według normy PN-EN 934-2 oraz mechanizmy działania ich podstawowych rodzajów

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 (redukujące ilość wody), które pozwalają na zmniejszenie ilości wody zarobowej o co najmniej 5%, oraz domieszki upłynniające (znacznie redukujące 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.



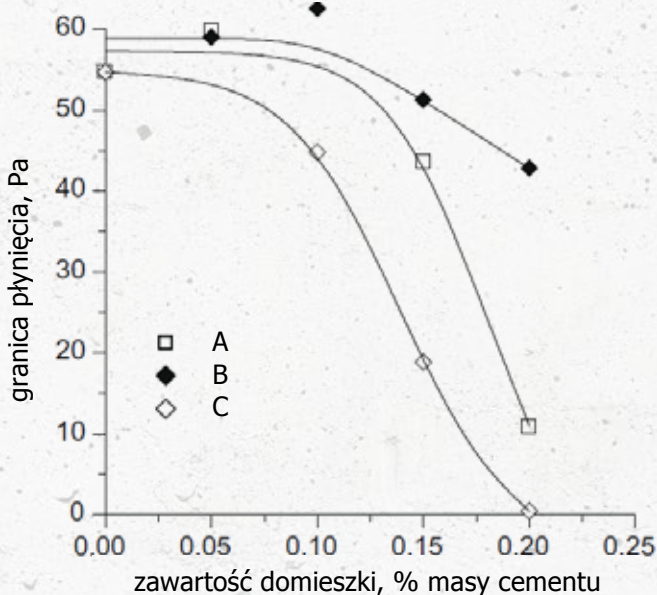
Ryc. 2. Różne ukształtowanie wewnętrznej struktury makrocząsteczek w domieszkach upłynniających nowej generacji, wg [1]

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 makrocząsteczek – łańcuchów polimerowych. Częstotliwość występowania i długość łańcuchów bocznych, tzn. składają się z łańcucha głównego, którego funkcją jest adsorpcja na ziarnie cementu, oraz dołączonych do niego łańcuchów bocznych, zadaniem których jest steryczne przeciwdziałanie zbrylaniu się ziaren cementu i w efekcie upłynnienie mieszanki betonowej. Sprawą kluczową z punktu widzenia skuteczności upłynnienia jest wła-

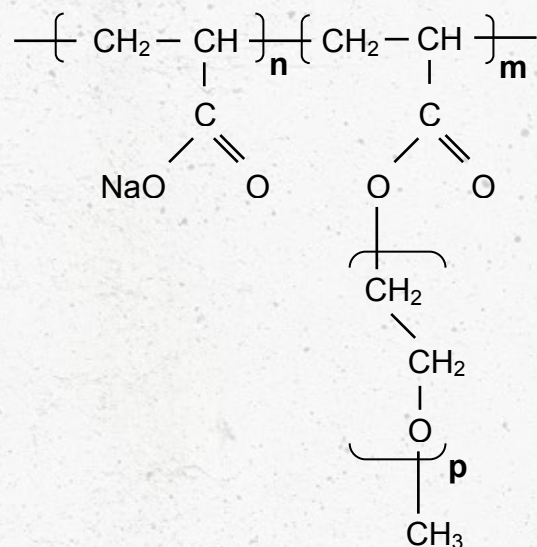
ściwy dobór częstotliwości występowania i długości łańcuchów bocznych (ryc. 2).

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 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 sumaryczną 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

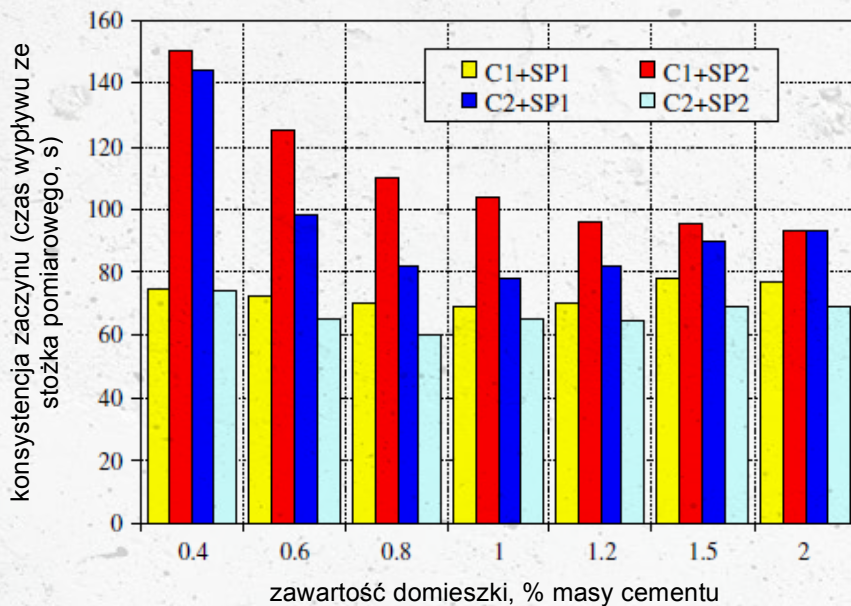
adsorpcja następuje przede wszystkim na skutek przyciągania elektrostatycznego, jest więc procesem egzotermicznym – następuje zmniejszenie entalpii ($\Delta H < 0$). Natomiast adsorpcja makrocząsteczek o długich łańcuchach bocznych jest związana ze wzrostem entropii ($\Delta S > 0$) na skutek odłączania jonów związanych wcześniej z grupami karboksylowymi w łańcuchu głównym polimeru. W obu przypadkach efektem jest, zgodnie z podanym wyżej wzorem, zmniejszenie energii swobodnej. Jak wykazali Johann Plank i inni [1], jony wapnia (Ca^{2+}) w zaczynie cementowym powodują stopniowe zobojętnianie ładunku elektrycznego makrocząsteczki, co sprawia, 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 osadzania się na ziarnach cementu. Plank, Zhimin i inni wskazali też [2] 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.



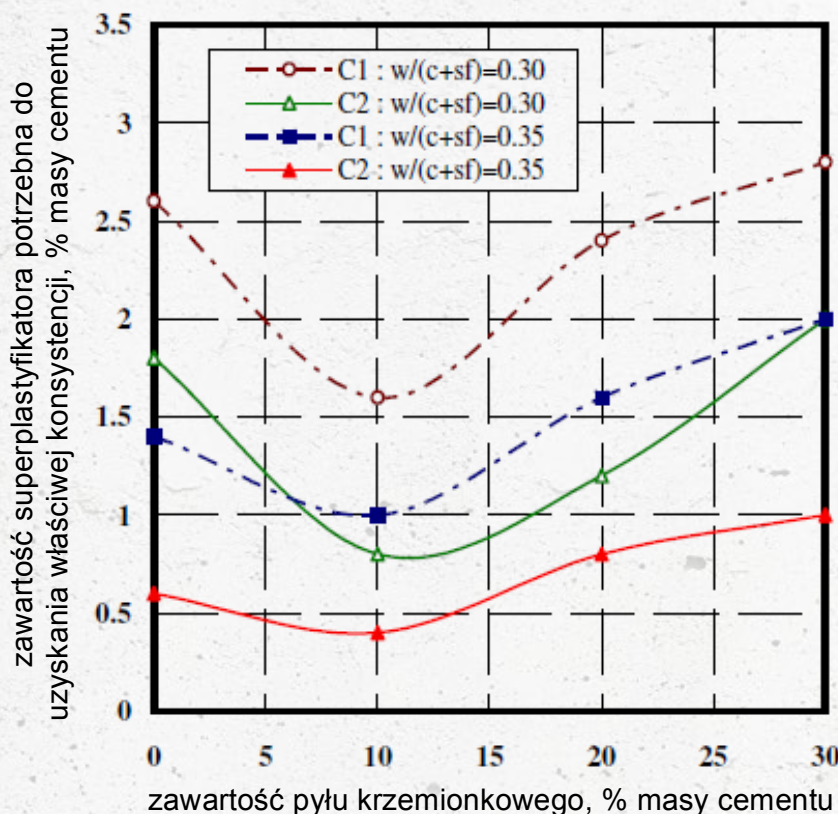
Ryc. 3. Granica płynięcia mieszanki betonowej vs zawartość domieszek upłynniających o różnej budowie makrocząsteczki: A – łańcuchy boczne krótkie, rzadko rozmieszczone, B – łańcuchy boczne długie, gęsto rozmieszczone, C – łańcuchy boczne długie, rzadko rozmieszczone, wg [3]



Ryc. 4. Możliwości kształtowania wewnętrznej struktury superplastyfikatorów nowej generacji na przykładzie kopolimeru metakrylanu glikolu polimetyloetylowego – kwasu metakrylowego (w postaci soli sodowej); parametry decydujące o długości łańcuchów bocznych (p) i częstotliwości ich występowania (m/n) mogą być swobodnie dobierane



Ryc. 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 [4]



Ryc. 6. Skuteczność domieszki upłynniającej przy różnych zawartościach pyłu krzemionkowego w mieszance betonowej wykonanej z cementów o różnej zawartości C₃A (C1 > C2), wg [5]

Powyższe rozważania potwierdzili eksperymentalnie Anatol Zingg i inni [3]. W trakcie badań najskuteczniejsze okazały się domieszki upłynniające zawierające długie, ale względnie rzadko rozmieszczone łańcuchy boczne (ryc. 3). Większa długość łańcuchów bocznych powoduje

mniejsze opóźnienie wiązania cementu, a ich rzadsze rozmieszczenie sprzyja adsorpcji na ziarnach cementu.

Przytoczone rozważania wskazują, jak znaczny jest postęp w rozumieniu mechanizmów działania domieszek, jednak rzeczywistą użyteczność nadaje teorii dopiero

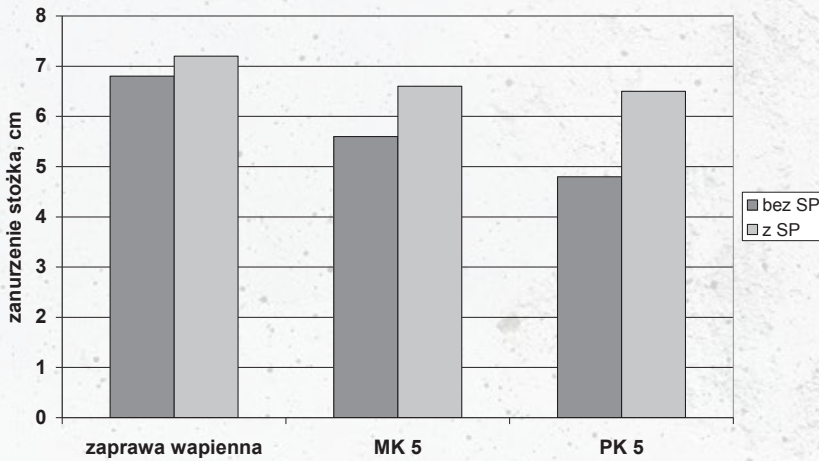
możliwość jej praktycznego zastosowania. Dzięki osiągnięciom nanotechnologii można obecnie niemal dowolnie kształtować – na drodze syntezy chemicznej – wewnętrzną strukturę polimerów (ryc. 4), co pozwala na weryfikację przydatności i wprowadzanie do użytkowania specjalnie zaprojektowanych modyfikatorów betonu.

Wciąż aktualny jest problem kompatybilności – współdziałania domieszek z różnymi cementami. Badania A. Hallala i innych [4] 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 (ryc. 5). Stwierdzono natomiast istnienie zależności między skutecznością superplastyfikatora a zawartościami niektórych dodatków mineralnych do betonu. W przypadku pyłu krzemionkowego E.-H. Kadri i inni [5] 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 (ryc. 6).

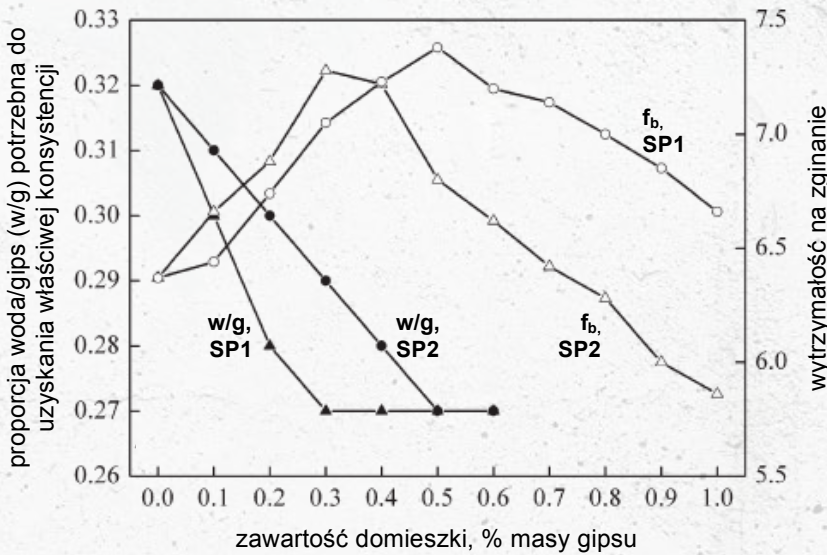
Interesującym kierunkiem badawczym o potencjalnie dużym znaczeniu praktycznym jest zastosowanie domieszek upłynniających do materiałów o spoiwach innych niż cementowe. Obiecujące rezultaty w stosunku do zapraw wapiennych (ryc. 7) uzyskał autor niniejszego artykułu [6]. Natomiast Baohong Guan i inni [7] 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 25–40% (ryc. 8).

Domieszki przeciwskurczowe

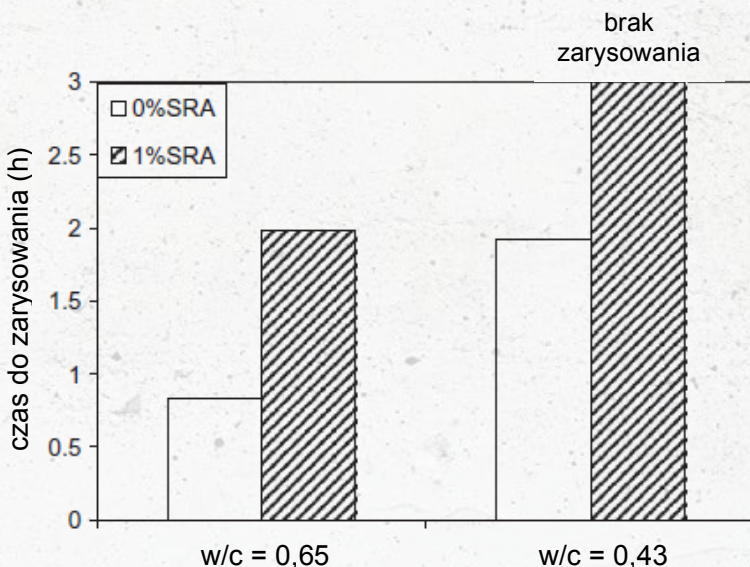
W ostatnim czasie dużo uwagi poświęca się także domieszkom przeciwskurczowym (ang. *Shrinkage Reducing Admixtures*, SRA). Jak wykazali J. Saliba i inni [8], domieszki te powodują zwiększenie całkowitej porowatości betonu, ale znacząco zmniejszają udział dużych porów (300–1000 nm). Zapobiega to wczesnemu zarysowaniu (ryc. 9), ponieważ pory o mniejszych rozmiarach wolniej tracą wodę w czasie wysychania betonu. Całkowity skurcz betonu



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



Ryc. 8. Efekty zastosowania domieszek upłynniających (SP1 – sulfonowana żywica melaminowo-formaldehydowa, SP2 – polikarboksylan) do zaczynu gipsowego, wg [7]



Ryc. 9. Skuteczność domieszki przeciwskurczowej w zapobieganiu wczesnemu zarysowaniu betonu, wg [8]

w dłuższym czasie także zostaje skutecznie ograniczony w porównaniu z betonem bez domieszki (ryc. 10).

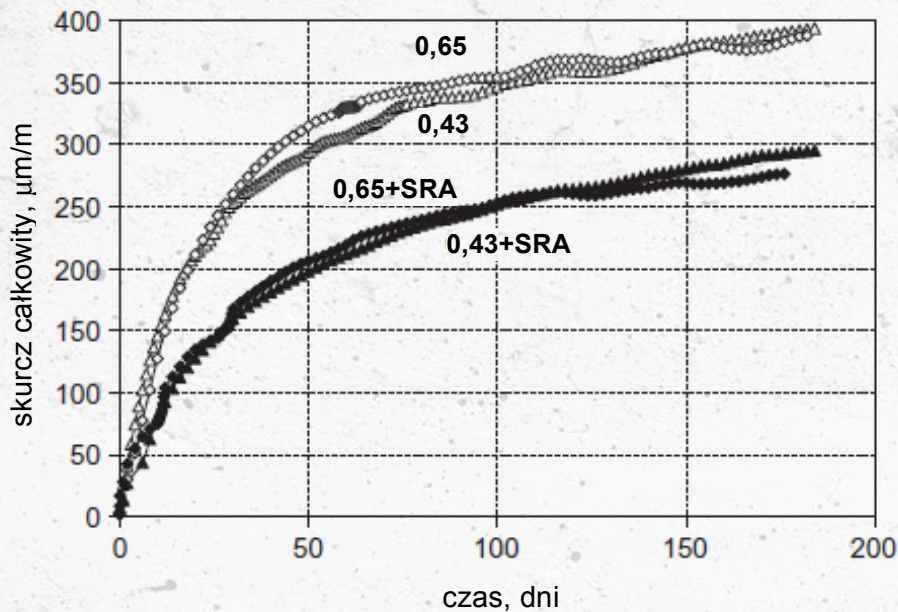
Ciekawym przykładem współdziałania domieszki z innym rodzajem modyfikatora jest zastosowanie domieszki przeciwskurczowej do betonu zbrojonego włóknami z polialkoholu winylowego. Według Alexandry Pasuello i innych [9], domieszka typu SRA opóźnia zarysowanie i zmniejsza rozwartość rys o ok. 40%. Z drugiej strony, dodatek włókien nie wpływa na czas wystąpienia rysy, natomiast może zmniejszyć rozwartość 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 (ryc. 11).

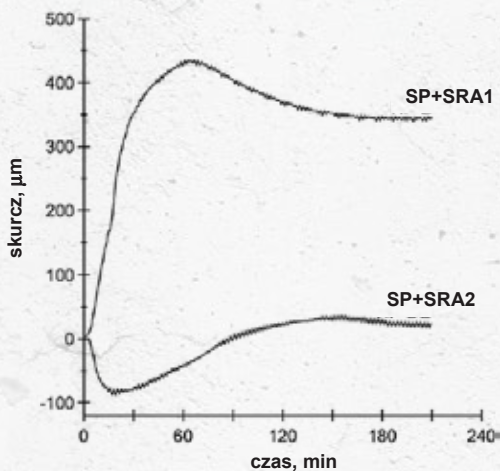
Domieszki zapobiegające alkalicznej reakcji kruszywa

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 inni [11] 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 (ryc. 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 inni [12] 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 $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, który stanowi pierwszy etap reakcji alkaliów z krzemionką.



Rys. 10. Skurcz całkowity betonu o różnych w/c, zawierającego domieszkę przeciwskurczową lub bez niej, wg [8]



Ryc. 11. Odkształcenie skurczowe próbek betonu wysokiej wytrzymałości przy zastosowaniu domieszki przeciwskurczowej niekompatybilnej (SRA1) i kompatybilnej (SRA2) z superplastyfikatorem, wg [10]

Podsumowanie

Pierre-Claude Aitcin, światowy autoritet w dziedzinie technologii betonu, twierdzi, że mimo znacznych postępów nauki wciąż nie do końca rozumiemy mechanizmy działania domieszek, zwłaszcza ich współdziałania 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 doświadczalnego 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.

Literatura

[1] Plank J., Sachsenhauser B., Reese J. de: *Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers*. „Cement and Concrete Research” 2010, vol. 40, issue 5, pp. 699–709.

[2] Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F. v., Seidl W.: *Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C_3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement*. „Cement and Con-

crete Research” 2010, vol. 40, issue 1, pp. 45–57.

[3] Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker S., Figi R., Gauckler L.: *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts*. „Cement and Concrete Composites” 2009, vol. 31, issue 3, pp. 153–162.

[4] Hallal A., Kadri E.H., Ezziane K., Kadri A., Khelafi H.: *Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste*. „Construction and Building Materials” 2010, vol. 24, issue 8, pp. 1418–1423.

[5] Kadri E.-H., Aggoun S., Schutter G. de: *Interaction between C_3A , silica fume and naphthalene sulphonate superplasticiser in high performance concrete*. „Construction and Building Materials” 2009, vol. 23, issue 10, pp. 3124–3128.

[6] Łukowski P.: *Możliwości modyfikacji spoiwa wapiennego domieszkami i dodatkami*. „Materiały Budowlane” 2010, nr 10, s. 31–32, 41.

[7] Guan B., Ye Q., Zhang J., Lou W., Wu Z.: *Interaction between α -calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process*. „Cement and Concrete Research” 2010, vol. 40, issue 2, pp. 253–259.

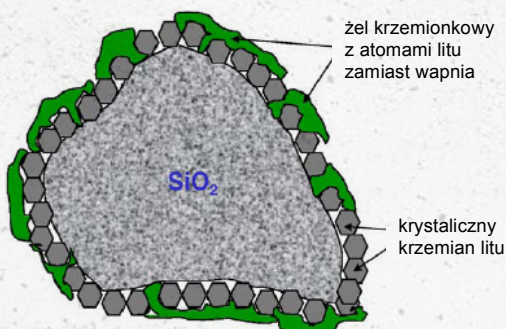
[8] Saliba J., Rozière E., Grondin F., Loukili A.: *Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage*. „Cement and Concrete Composites” 2011, vol. 33, issue 2, pp. 209–217.

[9] Passuello A., Moriconi G., Shah S.P.: *Cracking behavior of concrete with shrinkage reducing admixtures and PVA fibers*. „Cement and Concrete Composites” 2009, vol. 31, issue 10, pp. 699–704.

[10] Mora-Ruacho J., Gettu R., Aguado A.: *Influence of shrinkage-reducing admixtures on the reduction of plastic shrinkage cracking in concrete*. „Cement and Concrete Research” 2009, vol. 39, issue 3, pp. 141–146.

[11] Feng X., Thomas M.D.A., Bremner T.W., Folliard K.J., Fournier B.: *New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR)*. „Cement and Concrete Research” 2010, vol. 40, issue 1, pp. 94–101.

[12] Bulteel D., Garcia-Diaz E., Dégrugilliers P.: *Influence of lithium hydroxide on alkali-silica reaction*. „Cement and Concrete Research” 2010, vol. 40, issue 4, pp. 526–530.



Ryc. 12. Warstwa ochronna wokół ziarna krzemionki tworzona przez produkty reakcji SiO_2 z $LiNO_3$ w zaczynie cementowym, wg [11]





Wykorzystaj w swoich realizacjach 100 lat doświadczeń BASF

Domieszki do betonu
Posadzki przemysłowe
Systemy hydroizolacji
Systemy naprawcze



Master Builders Solutions - kompleksowe rozwiązania w zakresie domieszek do betonu, posadzek przemysłowych, systemów hydroizolacji oraz systemów naprawczych betonu.

Nowoczesne produkty, wieloletnie doświadczenie, konkretne rozwiązania. Znalezienie wiarygodnego wsparcia dla Twoich projektów, nigdy nie było łatwiejsze.

Po więcej informacji odwiedź naszą stronę www.master-builders-solutions.pl

 **BASF**

The Chemical Company