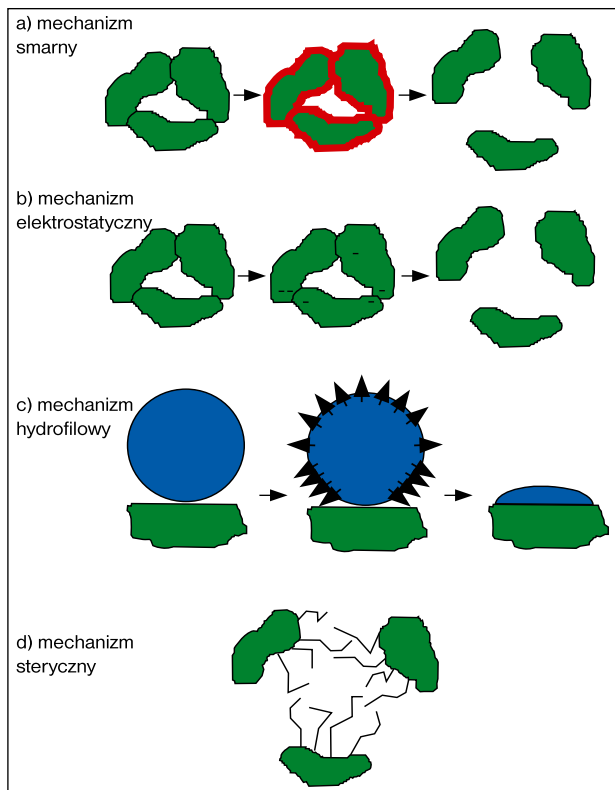


W 1998 roku nakładem wydawnictwa „Polski Cement” ukazała się monografia „Domieszki chemiczne do zapraw i betonów”, zawierająca zwięzłe podsumowanie aktualnego – w owym czasie – stanu wiedzy i techniki w zakresie tego rodzaju modyfikacji betonów. Domieszki to jedna z najszybciej rozwijających się dziedzin technologii betonu. Intencją niniejszego artykułu jest zasygnalizowanie najważniejszych i najciekawszych osiągnięć, trendów i tendencji dotyczących tego obszaru, jakie miały miejsce w czasie minionych trzech lat.

Nowa generacja domieszek upłynniających

Grupę domieszek cieszącą się największym zainteresowaniem stanowią nadal domieszki uplastyczniające (plastyfikatory) i upłynniające (superplastyfikatory) mieszkankę betonową. Obecnie w użyciu weszła nowa generacja tych modyfikatorów. Dotychczas stosowane domieszki upłynniające zawierały przede wszystkim grupy sulfonowe; były to:

- polikondensaty sulfonowanej melaminy z formaldehydem (SMF)



Rys. 1. Mechanizmy upłynniania mieszanki betonowej: a) smarny, b) elektrostatyczny, c) hydrofilowy, d) steryczny – domieszki nowej generacji

Nowe osiągnięcia w dziedzinie domieszek do betonu

- polikondensaty sulfonowanego naftalenu i formaldehydu (SNF)
- modyfikowane lignosulfoniany (MLS)
- inne produkty, jak sulfonowane aminy aromatyczne (AS), kopolimery kwasu mrówkowego z kwasem naftaleno-sulfonowym lub kwasem metylonaftaleno-sulfonowym, kopolimery kwasu metakrylowego z solą sodową lub z glikolem polietylenowym.

Mechanizmy upłynniania mieszanki betonowej polegały, odpowiednio, na (rys. 1 a-c):

- efekcie „smarnym” – powstawanie na ziarnach cementu i mikrowypełniaczy warstwy o grubości molekularnej, oddzielającej poszczególne ziarna i stwarzającej poślizg między cząstkami
- efekcie elektrostatycznym – otaczanie ziaren cementu ładunkami ujemnymi, powodującymi ich wzajemne odpychanie się, przeciwdziałające flokulacji
- efekcie hydrofilowym – zmniejszanie napięcia powierzchniowego wody w stosunku do cementu.

Nowa generacja domieszek upłynniających to związki z grupy polikarboksylianów (PC), kopolimerów kwasu akrylowego z akrylanami (CAE) oraz sieciowanych żywic akrylowych (CLAP). Substancje te wykazują odmienny mechanizm działania w mieszance betonowej: upłynnienie uzyskuje się na skutek efektu sterycznego – długie łańcuchy polimeru fizycznie uniemożliwiają ziarnom cementu zbliżanie się do siebie (rys. 1 d). Właśnie steryczny, a nie elektrostatyczny, mechanizm działania domieszek nowej generacji potwierdzają badania porównawcze potencjału dzeta zaczynów z domieszkami (rys. 2). W ten sposób domieszka działa „zapobiegawczo” – zamiast rozbijając

już powstałe aglomeraty ziaren cementu, nie dopuszcza do ich utworzenia. Steryczny mechanizm upłynnienia mieszanki betonowej pozwala na wydłużenie efektywnego czasu działania do 120 minut, a nawet dłużej. Co szczególnie istotne, skuteczność działania domieszki nie zależy w tym przypadku od sposobu dozowania, co było charakterystyczne dla starszego typu domieszek – na przykład przy domieszce typu SNF upłynnienie przy dozowaniu bezpośrednim mogło być w niektórych przypadkach niemal o połowę mniejsze niż przy dozowaniu opóźnionym. Domieszki nowej generacji pozwalają uzyskiwać między innymi betony wysoko- i bardzo wysokowartościowe (BWW, BBWW) oraz betony i zaprawy samozagęszczalne, do wykonywania których niezbędne jest stosowanie mieszanki o bardzo wysokiej ciekłości przy zachowaniu odpowiedniej lepkości.

Inne rodzaje domieszek

Spośród innych rodzajów nowo opracowywanych domieszek, do szczególnie interesujących należy zaliczyć nowe odmiany domieszek przeciwmrozowych. Generalne zaprzestanie stosowania w tym obszarze domieszek zawierających chlorki wymusza poszukiwania nowych rozwiązań o porównywalnej efektywności, lecz bezpiecznych dla stali zbrojeniowej. Do częściej stosowanych należą tu azotany, azotyny i tiocyjaniany. Niewiele z nich dorównuje jednak pod względem skuteczności w szczególnie niskich temperaturach chlorkowi wapnia. W Stanach Zjednoczonych na rynku dostępna jest w zasadzie tylko jedna domieszka przeciwmrozowa pozwalająca na prowadzenie betonowania w temperaturze poniżej 0°C; jest to domieszka typu CWA (multi-component cold weather admixture), zawierająca jako główny składnik tiocyjanian sodowy (rys. 3). Nowe możliwości zapobiegania korozji wewnętrznej betonu stwarza wykorzystanie jako domieszek soli litu; kationy litowe zastępują kationy sodu i potasu w alkaliach zawartych w cemencie. W rezultacie w czasie reakcji alkalicznej z reaktywnymi kruszywami powstaje żel o zmienionych właściwościach – nieekspansywny. Jak dotąd, stosowano zwłaszcza fluorek i węglan litu. Powodowało to powstawanie wodorotlenku litu,

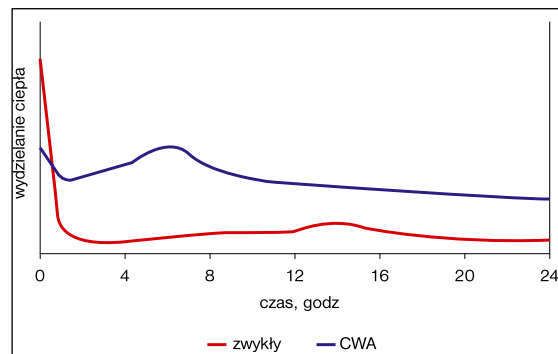
a w efekcie wzrost zawartości jonów OH⁻ i dodatkowe zagrożenie reakcją alkaliczną. Wstępne wyniki nowszych badań wskazują, że trudność tę da się, być może, przezwyciężyć stosując azotan litu. Obszarem szczególnego zainteresowania są domieszki zapobiegające korozji stali zbrojeniowej. Tradycyjne rozwiązania materiałowe w tym zakresie są wciąż niedoskonałe – wyniki licznych badań wskazują, że większość stosowanych do ochrony antykorozyjnej zbrojenia modyfikatorów (na przykład azotyn wapnia lub różne środki organiczne) daje jedynie ograniczony efekt w postaci opóźnienia destrukcji stali, nie wstrzymując już rozpoczętych procesów korozyjnych, zwłaszcza w warunkach działania agresywnych jonów chlorkowych. W tej sytuacji obiecujące wydaje się wprowadzenie na rynek nowej grupy domieszek, tzw. MCI – migrujących inhibitorów korozji. Inhibitory te mogą być dodawane do mieszanki betonowej podczas wytwarzania betonu, lub – co szczególnie istotne – mogą być stosowane do utwardzonego tworzywa, dyfundując przez otulinę betonową w głąb żelbetu aż do zbrojenia. Trwają intensywne badania domieszek MCI w laboratoriach oraz na obiektach. Nadal atrakcyjne są domieszki kompleksowe – wielofunkcyjne. Na przykład większość nowo wprowadzanych domieszek upłynniających wykazuje jednocześnie dodatkowe działania – napowietrzające, opóźniające itp.

Aktualne kierunki badań w dziedzinie domieszek do betonu

Oprócz wskazanych wyżej nowych rozwiązań materiałowych, badania w tej dziedzinie skupiają się ostatnio zwłaszcza na zagadnieniu kompatybilności domieszek z cementem, a także z zastosowanymi dodatkami mineralnymi, takimi jak pył krzemionkowy lub popiół lotny. Kryje się tu wiele jeszcze nie wyjaśnionych problemów, jak na przykład wpływ alkali-

liczności cementu na jego zgodność z domieszką. Wiele uwagi poświęca się ostatnio aspektom ekonomicznym – poszukiwaniu właściwej równowagi między kosztem domieszki a jej użytecznością techniczną. Wymienia się cztery obszary, w których użycie domieszek odgrywa zasadniczą rolę w sensie techniczno-ekonomicznym; są to budownictwo komunikacyjne (domieszki napowietrzające), projektowanie mieszanki betonowej i technologie układania betonu (domieszki upłynniające) oraz betonowanie w obniżonych temperaturach (domieszki przeciwmrozowe).

Istotną rolę w rozwoju domieszek odgrywa proces normalizacji, w tym harmonizacji norm polskich z normami europejskimi. Generalnie rzecz biorąc, domieszki do betonu dotyczą dwie grupy norm europejskich: EN 934 – Domieszki, i EN 480 – Metody badań domieszek; zestaw ten obejmuje ogółem 13 norm. Normy te są stopniowo wprowadzane w Polsce. Jak dotąd, obowiązują w naszym kraju PN-EN 934-2:1999 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Domieszki do betonu. Definicje i wymagania” oraz niektóre normy dotyczące badań, w tym PN-EN 480-1:1999 „Beton wzorcowy i zaprawa wzorcowa do badania”, PN-EN 480-4:1999 „Oznaczanie ilości wody wydzielającej się samoczynnie z mieszanki betonowej”, PN-EN 480-5:1999 „Oznaczanie absorpcji wody”, PN-EN 480-6:1999 „Analiza w podczerwieni”, PN-EN 480-8:1999 „Oznaczanie umownej zawartości suchej substancji”, PN-EN 480-10:1999 „Oznaczanie zawartości alkaliów w domieszkach” i PN-EN 480-12:1999 „Oznaczanie zawartości alkaliów w domieszkach”.

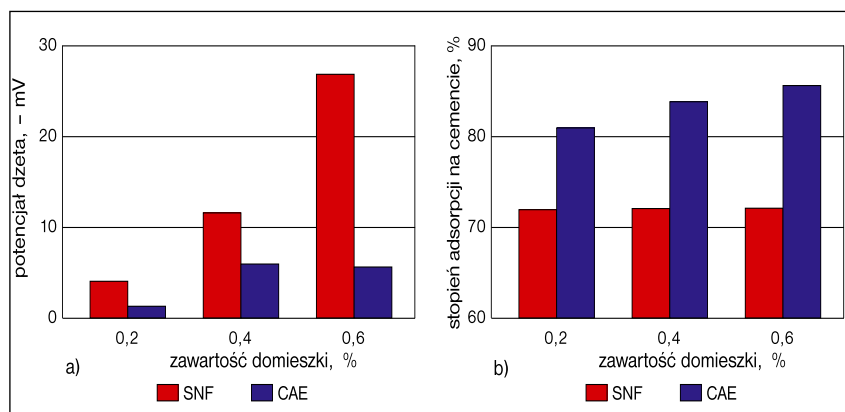


Rys. 3. Przebieg wydzielania ciepła podczas wiązania dla cementu bez domieszki i cementu z domieszką CWA w temperaturze -7°C (wg Nmai'ego)

Literatura przedmiotu

W niniejszym artykule przedstawiono w skrócie aktualne tendencje rozwojowe domieszek do betonu. Rozwinięcie i obszernie omówienie prezentowanych tu zagadnień znaleźć można w licznych opublikowanych ostatnio pracach, w tym zwłaszcza:

- Collepardi M.: Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2-3, 1998, 103-112
- Diamond S.: Unique response of LiNO₃ as an alkali silica reaction-preventive admixture. *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, 1271-1275
- Grzeszczyk S., Janowska-Renkas E.: Wpływ superplastyfikatorów o różnym mechanizmie działania na właściwości zaczynów i zapraw cementowych. XLVII Konferencja Naukowa KILIW PAN i KN PZITB, Krynica, 2001, 323-330
- Jolicoeur C., Simard M.-A.: Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. *Cement and Concrete Composites*, 2-3, 1998, 87-101
- Kucharska L.: Domieszki upłynniające w betonie, przykłady zastosowań. Konferencja „Beton na Progu Nowego Milenium”, Kraków, 2000, 55-72
- Kucharska L.: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej. „Cement Wapno Beton”, 2, 2000, 46
- Nmai C.K.: Cold weather concreting admixtures. *Cement and Concrete Composites*, 2-3, 1998, 121-128
- Rixom R.: The economic aspects of admixture use. *Cement and Concrete Composites*, 2-3, 1998, 141-147
- Trepanier S.M., Hope B.B., Hansson C.M.: Corrosion inhibitors in concrete. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar. *Cement and Concrete Research*, 5, 2001, 713-718



Rys. 2. Potencjał dzeta (a) i stopień adsorpcji na ziarnach cementu (b) dla domieszki typu SNF i domieszki nowej generacji typu CAE (wg Collepardi'ego)

dr inż. Paweł Łukowski
Politechnika Warszawska