

Dobór domieszek upłynniających do cementów niskoklinkierowych

Selection of superplasticizers to low-clinker cements

DOI: 10.15199/33.2023.11.06

Streszczenie. Zmniejszanie śladu węglowego betonu należy do podstawowych wyzwań współczesnej inżynierii materiałów budowlanych. Rozpowszechnianie się niskoemisyjnych cementów oznacza potrzebę intensywnych badań kompatybilności takich cementów z domieszkami do betonu. W artykule przedstawiono zarys aktualnego stanu wiedzy w tym zakresie w odniesieniu do najbardziej rozpowszechnionego rodzaju domieszki – superplastyfikatorów. Omówiono dotychczasowe ustalenia obejmujące m.in. odpowiednie kształtowanie struktury cząsteczkowej domieszki polikarboksyłanowych. Problem jest daleki od pełnego rozwiązania. Wykazano jednak, że odpowiedni dobór domieszki do cementów niskoklinkierowych pozwala na uzyskanie właściwości mieszanki betonowej nieodbiegających w istotny sposób od typowych w przypadku cementów bez dodatków.

Słowa kluczowe: beton; cement niskoemisyjny; domieszka upłynniająca; kompatybilność.

Abstract. Reducing concrete's carbon footprint is one of the challenges of contemporary building materials engineering. Using the low-emission types of cement requires intensive studies of such binders' compatibility with concrete admixtures. In the paper, the outline of the current state of knowledge in this field has been presented, referring to the most common admixtures – superplasticizers. The previous findings and prospects have been discussed, including the suitable shaping of the PCE molecular structure. The problem is far from a complete solution. However, it has been proven that proper selection of the admixtures to the low-clinker cements allows for obtaining the properties of the concrete mix similar to those achieved with the cements containing no additions.

Keywords: compatibility; concrete; fluidizing admixture; low-emission cement.

Europejski Zielony Ład zakłada, że w ciągu najbliższych dziesięciu lat uda się zredukować w Europie emisję dwutlenku węgla równoważną 55% ilości CO₂ wyemitowanego w 1990 r., a do 2050 r. powinna zostać osiągnięta pełna neutralność klimatyczna. Zmniejszanie śladu węglowego należy więc do podstawowych wyzwań współczesnej inżynierii materiałów budowlanych.

Najpowszechniej stosowany w budownictwie jest niewątpliwie beton. Jako materiał o bardzo dobrych cechach użytkowych, m.in. dużej wytrzymałości, wykonywany z łatwo dostępnych składników i względnie tani, nie ma obecnie alternatywy. Emisja CO₂ związana z wytwarzaniem i stosowaniem betonu wynika z produkcji i transportu jego składników, do których należą cement, kruszywa oraz dodatki i domieszki. Cement portlandzki wykazuje największą emisyjność spośród komponentów betonu, dlatego też redukcja śladu węglowe-

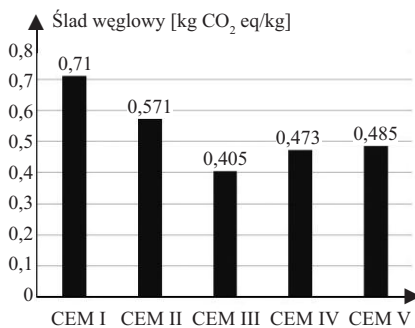
go betonu musi polegać przede wszystkim na użyciu spoiw o obniżonym śladzie węglowym [1] (rysunek 1).

Jednym z najefektywniejszych działań, zmierzających do ograniczenia emisji CO₂ związanej z produkcją cementu jest zwiększenie w nim udziału składników nieklinkierowych. Oznacza to zwiększenie stosowania cementów innych niż CEM I. W szczególności przyczyniło się do tego opublikowanie Normy Europejskiej

PN-EN 197-5 [3], która pozwala na produkcję cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/C-M i cementów wieloskładnikowych CEM VI.

Domieszki a ślad węglowy betonu

Domieszki stosowane w technologii betonu umożliwiają dostosowanie tego wyrobu do zwiększających się wymagań we współczesnym budownictwie. Zgodnie z Normą Europejską PN-EN 934-2 [4], domieszka to materiał dodawany podczas wykonywania mieszanki betonowej, w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu w betonie, w celu zmodyfikowania właściwości mieszanki betonowej i/lub stwardniałego betonu. Spośród wielu rodzajów znanych i stosowanych domieszek, dominującą pozycję (ponad 75% udziału w rynku) zajmują niezmiennie **domieszki uplastyczniające i upłynniające**, tzn. środki wpływające na konsystencję mieszanki betonowej, pozwalające na zmniejszenie ilości wody zarobowej, a tym samym współczynnika woda/cement w mieszance [5].



Rys. 1. Średnie wartości śladu węglowego cementów powszechnego użytku wytwarzanych w Polsce wg [2]

Fig. 1. Average values of carbon footprint for common cements produced in Poland acc. to [2]

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej; pawel.lukowski@pw.edu.pl

Domieszki mają mało istotny wpływ na ślad węglowy betonu [6]. Charakteryzuje je bowiem ślad węglowy wynoszący ok. 200 kg CO₂/t [7] do 220 kg CO₂/t [8], choć wg niektórych szacunków, np. Europejskiej Federacji Producentów Domieszek, ślad ten wynosi nawet do 1800 kg CO₂/t [9]. Należy jednak pamiętać, że domieszki są wprowadzane do mieszanki betonowej w bardzo małej ilości (z definicji do 5% masy cementu, a zwykle mniej niż 1%).

Domieszki, mimo tak niewielkiego udziału w masie i objętości mieszanki betonowej, wpływają w istotny sposób na właściwości betonu. W kontekście zrównoważonego rozwoju, w tym dążenia do ograniczenia emisji CO₂, szczególnie istotne jest [5]:

- zmniejszenie ilości zużywanego cementu, a tym samym wysokoemisyjnego klinkieru;
- zmniejszenie nakładu energetycznego na mieszanie i układanie betonu dzięki poprawie urabialności mieszanki;
- zwiększenie wytrzymałości i trwałości materiału konstrukcyjnego, co przekłada się na mniejsze zużycie betonu w naprawach i rekonstrukcji obiektów budowlanych.

Stosowanie domieszek do betonu może przynieść takie efekty, pod warunkiem ich właściwego doboru, zapewniającego przede wszystkim kompatybilność ze spoiwem cementowym. Prawidłowe współdziałanie domieszek z cementem stanowi „od zawsze” jeden z głównych problemów związanych ze stosowaniem tych modyfikatorów. Wieloletnie studia i badania spowodowały, że zagadnienie to można uznać za dość dobrze (choć wciąż nie do końca) rozpoznane w odniesieniu do cementu portlandzkiego CEM I [10]. Obecnie jednak udział CEM I w polskim rynku, wg danych Stowarzyszenia Producentów Cementu, nie przekracza 40% [11]. Nieuchronne rozpowszechnianie się innych rodzajów cementu, związane z dążeniem do obniżenia śladu węglowego betonu, prowadzi do konieczności zintensyfikowania badań dotyczących kompatybilności domieszek z cementami niskoemisyjnymi.

W artykule podjęto próbę podsumowania obecnego stanu wiedzy dotyczącej skutecznego doboru domieszek

upłynniających, uwzględniającego ich współdziałanie z cementami określanymi jako niskoemisyjne.

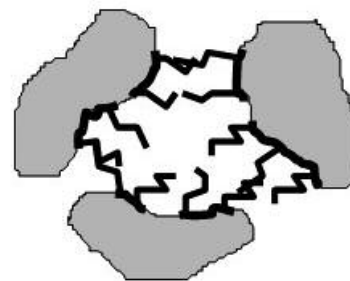
Kompatybilność domieszek polikarboksyłanowych z cementami niskoklinkierowymi

Domieszki upłynniające to produkty umożliwiające zmniejszenie zawartości wody w danej mieszance betonowej bez wpływu na jej konsystencję lub powodujące zwiększenie ciekłości mieszanki betonowej bez zmiany ilości wody zarobowej.

Stosowanie domieszek upłynniających (superplastyfikatorów) jest coraz powszechniej rozpatrywane jako sposób na zmniejszenie emisji CO₂ z betonu [12]. Modyfikatory te umożliwiają bowiem wykonywanie wysokowytrzymałego betonu z mieszanek o dużej ciekłości, które wymagają mniejszego nakładu energii do mieszania i układania. Ponadto, ze względu na zmniejszoną wodożądność, beton ma wówczas małą porowatość, a tym samym dużą nośność na jednostkę zużytego cementu. Wreszcie, zdolność domieszki do dyspergowania ziaren cementu pomaga ulepszyć mikrostrukturę zaczynu cementowego, zwiększając jego odporność na wnikanie agresywnych czynników, a tym samym trwałość. Superplastyfikatory pozwalają także na zmniejszenie zużycia ilości cementu. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych domieszek upłynniających teoretycznie możliwe jest więc zmniejszenie ilości zarówno wody zarobowej, jak i spoiwa cementowego o 40%, bez pogorszenia wytrzymałości betonu (przy niezmiennym współczynniku w/c) [13]. Jak wynika z obliczeń Cheung i in. [5], zmniejszenie ilości wody zarobowej o 20% i zastąpienie 20% cementu popiołem lotnym może spowodować zmniejszenie śladu węglowego betonu nawet o 19%. Wymaga to jednak właściwego doboru domieszki upłynniającej, ponieważ obecność w spoiwie faz innych niż klinkierowe wpływa na skuteczność działania superplastyfikatora.

Upłynnienie mieszanki betonowej następuje przez chemiczne i fizykochemiczne oddziaływanie domieszki na

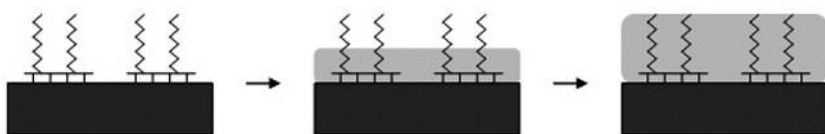
ziarna cementu. W przypadku domieszek polikarboksyłanowych (PCE) odpowiednio ukształtowane łańcuchy polimeru, osadzające się na powierzchni ziaren cementu, stanowią zawadę steryczną dla łańcuchów, które zaadsorbowały się na sąsiednich ziarnach (rysunek 2). Skład chemiczny i fazowy cementu wpływa zatem na przebieg zachodzących procesów, a tym samym na skuteczność działania modyfikatora. Do składników cementu, mających szczególnie istotny wpływ na efektywność działania domieszek upłynniających, należy glinian triwapnia C₃A i alkalia Na₂O_e, których ilość wyraża się jako równoważną zawartość tlenu sodu.



Rys. 2. Steryczny mechanizm upłynnienia mieszanki betonowej przez domieszki PCE

Fig. 2. Steric mechanism of concrete mix fluidization by PCE admixture

Wpływ zawartości C₃A na skuteczność domieszek upłynniających wynika z faktu, że powierzchnia glinianu jest naładowana dodatnio, a spośród wczesnych produktów hydratacji cementu tylko etryngit (i w mniejszym stopniu monosiarzan) wykazuje dodatni potencjał zeta [14]. Cząsteczki polimerów o działaniu upłynniającym adsorbują się więc przede wszystkim na powierzchni glinianu, a następnie powstającego z niego etryngitu i zostają wbudowane w jego strukturę (rysunek 3). Tym samym zmniejsza się dostępność polimeru w układzie i skuteczność upłynnienia mieszanki betonowej. Zmniejszenie ilości klinkieru w cementzie i zastąpienie go dodatkami mineralnymi jest więc korzystne z punktu widzenia skuteczności superplastyfikatora. Z kolei alkalia zawarte w fazie ciekłej zaczynu cementowego powodują zwiększenie siły jonowej roztworu, co prowadzi do niekorzystnego zmniejszenia rozciągłości łańcuchów bocznych w cząsteczce polikarboksyłanu. Osłabia

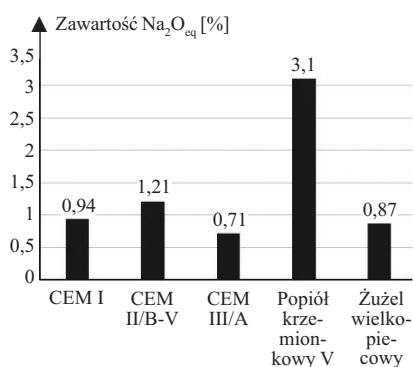


Rys. 3. Poglądowe przedstawienie dezaktywacji domieszki przez wbudowanie w powstające produkty hydratacji cementu

Fig. 3. Illustrative presentation of admixture deactivation by incorporation into the structure of cement hydration products

to efekt steryczny i zmniejsza skuteczność upłynnienia mieszanki betonowej przez domieszki PCE [15]. Alkaliczność cementów z dodatkami innymi niż żużel wielkopiecowy jest zazwyczaj większa niż cementu portlandzkiego CEM I (rysunek 4). Z tego względu niektóre cementy niskoemisyjne mogą wykazywać gorszą kompatybilność z domieszkami upłynniającymi.

Skomplikowany charakter oddziaływań między domieszką upłynniającą a składnikami cementu powoduje, że zagadnienie ich wzajemnego wpływu jest dalekie od dokładnego wyjaśnienia, a wyniki badań relacjonowanych



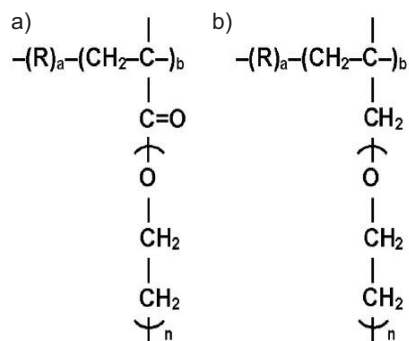
Rys. 4. Przykładowa zawartość alkaliów ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) w różnych cementach i dodatkach wg [16]

Fig. 4. Exemplary content of alkalis ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) in various cements and additions acc. to [16]

w literaturze przedmiotu bywają niejednoznaczne. Opracowanie ilościowego, funkcjonalnego i wiarygodnego modelu współdziałania domieszki upłynniającej z różnymi cementami jest wciąż dość odległym celem. Sytuacja jeszcze się komplikuje w przypadku cementów z dodatkami mineralnymi, które mogą w różny sposób wchodzić w interakcje z domieszkami. Szczególne powinowactwo wykazują domieszki do mączki wapiennej, ale osadzają się także na powierzchni popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego i żużla wielkopiecowego, które konkurują z cementem

o adsorpcję domieszki [17]. Skutkuje to szybką utratą ciepłości przez upłynnioną mieszankę betonową. Potwierdzili to Alonso i in., którzy badali współdziałanie domieszki polikarboksylanowej z różnymi cementami niskoklinkierowymi [18]. Domieszki PCE wykazały zadowalającą kompatybilność z popiołowym cementem portlandzkim CEM II/A-V i cementem hutniczym CEM III/B, natomiast znacznie gorzej współdziałały z wapiennym cementem portlandzkim CEM II/B-L.

Obecność popiołu lotnego zwiększa objętość spoiwa w zaprawie i zmniejsza szybkość hydratacji cementu. Efekt ten częściowo kompensuje niekorzystne skutki konkurencji ziaren popiołu i cementu o adsorpcję domieszki oraz większej zawartości alkaliów. Natomiast ziarna pyłu krzemionkowego ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię mogą być, w przypadku niektórych domieszki, uprzywilejowanym miejscem ich adsorpcji. Przekładem mogą być polikarboksylany z łańcuchami bocznymi przyłączonymi przez wiązanie estrowe (typ MPEG), które adsorbują się w porównywalnym stopniu na powierzchni cementu i dodatku, natomiast przyłączenie łańcuchów bocznych przez wiązanie eterowe (typ APEG, rysunek 5)



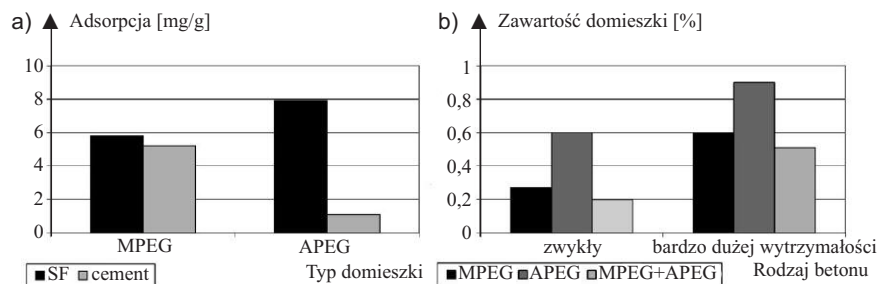
Rys. 5. Polikarboksylan typu MPEG (a) i APEG (b)

Fig. 5. Polycarboxylate of MPEG type (a) and APEG type (b)

sprzyja adsorpcji na powierzchni ziaren pyłu krzemionkowego (rysunek 6), zmniejszając tym samym skuteczność upłynnienia zaczynu.

Niekorzystnym skutkiem konkurencyjnej adsorpcji domieszki PCE na ziarnach dodatków mineralnych można zapobiegać przez właściwy dobór polimeru o zoptymalizowanej strukturze cząsteczkowej. Zdaniem Marchona i in. korzystne jest stosowanie w tym przypadku domieszki zawierających polikarboksylany maleinowe, o zdecydowanie większym powinowactwie do powierzchni cementu, zamiast akrylanowych [20]. Obszerne badania Boscaro i in. pozwoliły jednak ustalić, że również pochodnym kwasu akrylowego można nadać strukturę, która powoduje, że upłynnienie mieszanki betonowej jest początkowo nieco mniej intensywne, ale utrzymuje się znacznie dłużej (po upływie godziny od wymieszania spadek ciepłości jest mniejszy niż 5%). Wymaga to takiego ukształtowania grzebieniowej cząsteczki polimeru, aby gęstość ładunku powodowana liczbą grup karboksylanowych w łańcuchach bocznych była odpowiednio niewielka [21].

Ze względu na różnorodność i zmienność czynników materiałowych, które występują w cementach i dodatkach mineralnych różnych rodzajów, należy zachować szczególną ostrożność, jeśli chodzi o uogólnianie formułowanych wniosków. Wszelkie przewidywania są obciążone dużą niepewnością, dlatego też należy prowadzić badania eksperymentalne weryfikujące wyniki rozważań teoretycznych, np. Adamowicz i in. zrealizowali obszerny program badawczy, którego wynikiem było znalezienie kompatybilnych układów domieszki upłynniająca – cement niskoklinkierowy. Wykazano możliwość obniżenia śladu węglowego betonu o 5 – 6% z zastosowaniem cementu popiołowego CEM II/A-V i cementu wapiennego CEM II/A-LL, ale zachowanie charakterystyki rozwoju wytrzymałości zbliżonej do betonu z CEM I wymagało zastosowania dodatkowo domieszki przyspieszającej wiązanie [22]. Badania Mofiny i Zapa-



Rys. 6. Wpływ struktury cząsteczkowej na skuteczność działania superplastyfikatora (na podstawie [19]): a) adsorpcja domieszek typu MPEG i APEG na powierzchni pyłu krzemionkowego i cementu; b) zawartość domieszki niezbędna do upłynnienia (rozpliw 26 cm) mieszanki betonu zwykłego i betonu bardzo dużej wytrzymałości

Fig. 6. Influence of molecular structure on superplasticizer's efficiency (acc. to [19]): a) adsorption of MPEG and APEG admixtures on silica fume and cement surface; b) admixture content necessary for fluidization (flow 26 cm) of ordinary concrete mix and very high-strength concrete mix

ły pozwoliły również na dopasowanie superplastyfikatora do różnych rodzajów cementu [23].

Podsumowanie

Beton cementowy to najczęściej stosowany materiał konstrukcyjny i takim niewątpliwie pozostanie w dającej się przewidzieć przyszłości. Superplastyfikatory stanowiące 75% rynku, są ważnymi, a wręcz nieodłącznymi składnikami betonu. Dążenie do zmniejszenia śladu węglowego betonu powinno więc obejmować także kwestię udziału domieszek w tym procesie. Jako jeden z podstawowych kierunków ograniczania emisyjności spoiw budowlanych wskazuje się obecnie coraz powszechniejsze wykorzystanie cementów niskoklinkierowych. Konieczne jest zatem zapewnienie właściwego współdziałania tych cementów z domieszkami do betonu, w tym z najczęściej stosowanymi domieszkami upłynniającymi.

W artykule przedstawiono dotychczasowe ustalenia i zalecenia. Obejmują one m.in. potrzebę odpowiedniego dostosowania struktury cząsteczkowej domieszek polikarboksylianowych. Problem ten jest wciąż daleki od rozwiązania, a intensywne badania dopiero się rozpoczynają. Wykazano jednak, że odpowiedni dobór domieszek do betonów na bazie cementów niskoklinkierowych pozwala na uzyskanie właściwości mieszanki betonowej nieodbiegających w istotny sposób od typowych w przypadku cementów bez dodatków. Dotyczy to zarówno produkcji betonu towarowego, jak i prefabrykacji [24]. Konty-

nuowanie i rozszerzenie badań nad kompatybilnością domieszek z różnymi cementami o obniżonej emisyjności należy zdecydowanie uznać za jeden z priorytetowych kierunków badawczych dzisiejszej inżynierii materiałów budowlanych.

Literatura

- [1] Scrivener K, John V, Gartner E. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cem Concr Res.* 2018; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [2] Instytut Techniki Budowlanej. Deklaracja środowiskowa III typu dla średnich cementów CEM I – CEM V produkowanych w Polsce. W: „Beton – niskoemisyjny materiał budowlany” (red. B. Środa). Stowarzyszenie Producentów Betonu, Kraków, 2021, 14 – 23.
- [3] PN-EN 197-5:2021-07. Cement – Część 5: Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI.
- [4] PN-EN 934-2:2010. Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Część 2: Domieszki do betonu – Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.
- [5] Cheung J, Roberts L, Liu J. Admixtures and sustainability. *Cem Concr Res.* 20189; <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.011>.
- [6] Garbacz A, Urbańska P. Ślad węglowy betonu. W: „Beton – niskoemisyjny materiał budowlany” (red. B. Środa), Stowarzyszenie Producentów Betonu, Kraków. 2021; 24 – 35.
- [7] Yuxin G, Jun W, Fenlian X. Carbon emissions assessment of green production of ready-mix concrete. *Concrete.* 2011; 1: 110 – 112.
- [8] Turner L, Collins F. Carbon dioxide equivalent (CO_{2eq}) emissions: A comparison between geopolimer and OPC cement concrete. *Constr Build Mater.* 2013; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [9] European Federation of Concrete Admixtures Associations Ltd. (EFCA). Environmental Product Declaration, Concrete admixtures – Plastics and Superplasticisers. 2015.

[10] Łukowski P. Modyfikacja materiałowa betonu. Stowarzyszenie Producentów Cementu – Polski Cement, Kraków. 2016.

[11] Stowarzyszenie Producentów Cementu. Informator – przemysł cementowy w liczbach. 2023.

[12] Lei L, Hirata T, Plank J. 40 years of PCE superplasticizers – History, current state-of-the-art and an outlook. *Cem Concr Res.* 2022; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106826>.

[13] John V, Damineli B, Quattrone M, Pileggi R. Fillers in cementitious materials – Experience, recent advances and future potential. *CemConcr Res.* 2018; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>.

[14] Plank J, Hirsch C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cem Concr Res.* 2007; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.007>.

[15] Uchikawa H. Function of organic admixture supporting high performance concrete. International Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, RILEM Publications, Monterrey, Meksyk; 1999, 69 – 96.

[16] Garbacz A. Normalizacja cementów specjalnych niskoalkalicznych. *Budownictwo, Technologie, Architektura.* 2006; 2, 56 – 58.

[17] Palacios M, Puertas F, Bowen P, Houst Y. Effect of PCs superplasticizers on the rheological properties and hydration process of slag-blended cement pastes. *J Mater Sci.* 2009; <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3356-4>.

[18] Alonso M, Palacios M, Puertas F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *CemConcr Compos.* 2013; <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.020>.

[19] Schröfl C, Gruber M, Plank J. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC). *Cem Concr Res.* 2012; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.08.013>.

[20] Marchon D, Sulser U, Eberhardt A, Flatt R., Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete. *Soft Matter.* 2013; <https://doi.org/10.1039/C3SM51030A>.

[21] Boscaro F, Palacios M, Flatt R. Formulation of low clinker blended cements and concrete with enhanced fresh and hardened properties. *Cem Concr Res.* 2021; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106605>.

[22] Adamowicz M, Vavrin I, Gaudy J. Wykorzystanie kompatybilności układu domieszka – cement do kreowania rozwiązań o niższym śladzie węglowym w prefabrykacji betonowej. XII Konferencja „Dni Betonu”. 2023, 927 – 936.

[23] Mofina P, Zapała M. Cementy z nieklinkierowymi składnikami mineralnymi w betonach do specjalnych robót geotechnicznych. XII Konferencja „Dni Betonu”. 2023, 329 – 343.

[24] Augustyn J. Wyzwanie i szanse dla domieszek w kontekście cementów niskoemisyjnych. XII Konferencja „Dni Betonu”. 2023; 1071 – 1078.

Przyjęto do druku: 20.10.2023 r.