

Kompatybilność układu: cement–domieszka napowietrzająca– –domieszka upłynniająca w mieszankach na spoiwach cementowych

COMPATIBILITY OF: CEMENT-AIR ENTRAINING ADMIXTURE-
SUPERPLASTICIZER IN THE CEMENT BASED MIXES

Streszczenie

Badania przeprowadzone przez autorów wykazały, że w przypadku konieczności upłynnienia uprzednio napowietrzanej mieszanki betonowej, występuje problem zachowania jej napowietrzenia w zalecanym zakresie. Większość spośród dostępnych domieszek upłynniających, powoduje znaczące zwiększenie tego napowietrzenia. Problem ten nasila się w przypadku cementów stosowania cementów z dodatkami mineralnymi, ze względu na zróżnicowanie wpływu tych dodatków. Sprowadza się on do uzyskania kompatybilności układu trzech zmiennych wymienionych w tytule referatu, ze względu na wymagane napowietrzenie i konsystencję mieszanki. Uzyskanie kompatybilności takiego układu wymaga przeprowadzenia szeregu badań doświadczalnych, które przedstawiono w referacie wraz z wynikającymi z nich wskazaniem.

Abstract

Research conducted by the authors showed that in case of the necessity to increase the degree of fluidity of previously aerated cementitious mixtures, there is a problem of maintaining their correct aeration. Most of the available superplasticizers cause a significant increase of the air content of concrete mixtures. The problem of compatibility of superplasticizer and air-entraining admixture increases in case of multicomponent

Portland cement, due to different effects of these additives. It comes down to achieving a compatibility of the three variables mentioned in the title of paper, due to the required air entrainment and consistency of mixture. Achieving compatibility of such a system requires a series of experimental studies that were presented in the paper together with their resulting indications.

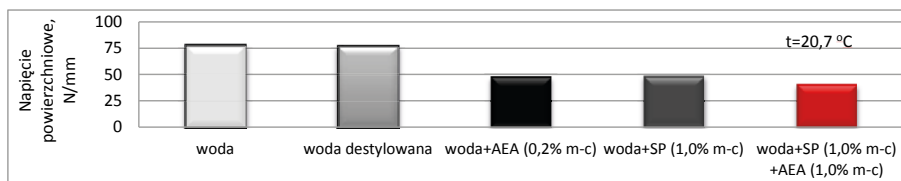
1. Wprowadzenie

Według PN-EN 206-1, celem zapewnienia mrozoodporności betonu w środowisku o klasach agresywności środowiska XF powinien być on napowietrzony. Zawartość powietrza w betonie napowietrzonym powinna wynosić 4,0–7,0%. Zbyt duża zawartość powietrza prowadzi do znaczącego obniżenia wytrzymałości. Rezultaty badań prowadzone przez autorów [1] wykazały, że upłynnienie uprzednio napowietrzanej mieszanki betonowej domieszkami upłynniającymi (supeplastyfikatorami, SP) nowej generacji wywołuje problem zachowania wymaganego jej napowietrzenia. Superplastyfikatory nowej, drugiej generacji różnią się od tradycyjnych SP sposobem upłynnienia mieszanki betonowej. W przypadku tradycyjnych SP upłynnienie mieszanki betonowej następuje w oparciu o tzw. efekt elektrostatyczny, polegający na elektrostatycznym odpychaniu zjonizowanych grup $-SO_3^-$. Superplastyfikatory nowej, drugiej generacji upłynniają mieszankę betonową na skutek efektu sterycznego. Zasadniczą rolę odgrywa w tym przypadku ich przestrzenna struktura [2–7]. Wyniki badań [8], [10] dowodzą, iż nowe generacje SP wykazują istotne działanie napowietrzające (tabela 1). Zawartość powietrza w stwardniałym betonie, będąca ubocznym efektem działania domieszki upłynniającej, może wynosić ponad 8% [8].

Tabela 1. Wpływ rodzaju domieszki upłynniającej na napowietrzenie mieszanki betonowej [10]

Rodzaj SP	Lignosulfonian LS	Naf-talen SNF	Melam-ina SMF	Nowa generacja superplastyfikatorów	
				Polikarbok-sylan PCP	Aminofosfoniano- wy polioksyetylen AAP
Napowietrze- nie	++	+	0	++	++

Problem zachowania wymaganego napowietrzenia, pojawiający się przy stosowaniu domieszek upłynniających (SP) dotyczy szczególnie mieszanek na cementach z dodatkami mineralnymi. W przypadku napowietrzonej zaprawy na takim cemencie efektem jej upłynnienia może być nawet potrojona zawartość powietrza. Natomiast, w przypadku mieszanki betonowej zawartość powietrza może wzrosnąć z 6,5% do 18%, i więcej. Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie redukujący wpływ najnowszej generacji domieszek upłynniających (SP) na napięcie powierzchniowe fazy ciekłej zaczynu [9], [10], [11]. Wyniki badań [8] pokazane na rysunku 1 dowiodły, że domieszka upłynniająca może zredukować napięcie powierzchniowe tej fazy w porównywalnym stopniu, jak domieszka napowietrzająca (AEA).



Rys. 1. Wpływ domieszki upłynniającej na bazie polikarboksylanu (PCP) i domieszki napowietrzającej (AEA) na napięcie powierzchniowe wody [8]

Rozwiązaniem prezentowanego problemu jest spełnienie warunku kompatybilności układu „cement-AEA-SP”, ze względu na zawartość powietrza w mieszance i jej konsystencję. Wobec tego, warunek kompatybilności tego układu należy weryfikować nie dla każdej domieszki z cementem z osobna, lecz łącznie, by określić wpływ ich interakcji z sobą i z cementem, uwzględniając wpływ kolejności dozowania na zmiany napowietrzenia i konsystencji zaprawy, lub mieszanki betonowej. Uzyskać to można wyłącznie na drodze doświadczalnej, dobierając najpierw do mieszanki na określonym cemencie rodzaj i ilość domieszki AEA, ze względu na wymagane napowietrzenie, a następnie do mieszanki już napowietrzonej dobierając domieszkę SP ze względu na utrzymanie tego napowietrzenia i uzyskanie wymaganego upłynnienia.

W dalszym ciągu referatu przedstawiono takie postępowanie, jako części badań prowadzonych nad innowacyjnymi cementami napowietrzającymi beton.

Prezentowane badania są doświadczalną analizą wpływu rodzaju domieszki uplastyczniającej i upłynniającej na zawartość powietrza i konsystencję mieszanki na cemencie zawierającym domieszkę napowietrzającą. Jako model mieszanki, umożliwiający eliminację wpływu zmienności kruszywa oraz radykalne zmniejszenie praco i materiałochłonności badań, przyjęto wzorcową zaprawę cementową. W zaprawie stosowano cztery warianty innowacyjnego cementu napowietrzającego CEM II/B-V, zróżnicowane technologią produkcji (wspólnie mieszane i wspólnie mielone), z udziałem dwóch różnych rodzajów domieszki napowietrzającej: naturalnej i syntetycznej. Konsystencję badanych zapraw zmieniano różnymi rodzajami domieszki upłynniającej pierwszej i drugiej generacji. Obecnie niektóre SP zaliczane są do trzeciej generacji, brak jest jednak jednoznacznego podziału w tym zakresie. Autorzy zastosowali klasyfikację SP podaną w publikacjach [2] i [7].

2. Opis badań doświadczalnych

Materiałami wyjściowymi użytymi do przygotowania mieszanek zapraw cementowych, stanowiących przedmiot badań były: innowacyjne napowietrzające cementy (tabela 2), piasek normowy, woda destylowana oraz domieszki upłynniająca (tabela 3). Z wymienionych materiałów przygotowano normowe zaprawy cementowe o $w/c=0,50$, zgodnie z wytycznymi PN-EN 480-1. Wykonano także zaprawy odniesienia (referencyjne), tj. bez udziału domieszek upłynniających i napowietrzających.

Tabela 2. Właściwości innowacyjnych, napowietrzających cementów CEM II B-V

Cement	Domieszka napowietrzająca	Udział domieszki, % m.c.
CEM II/B-V wspólnie mieszany	-	-
CEM II/B-V wspólnie mielony	-	-
CEM II/B-V, syntetyczna, wspólnie mieszany	syntetyczna	1,70
CEM II/B-V, naturalna, wspólnie mielony	naturalna	0,12
CEM II/B-V, syntetyczna, wspólnie mieszany	syntetyczna	1,70
CEM II/B-V, naturalna, wspólnie mielony	naturalna	0,12

Celem badań był dobór rodzaju i takiej ilości domieszki upłynniającej, aby zawartość powietrza w zaprawie była w przybliżeniu podobna jak w zaprawie referencyjnej, tj.

Tabela 3. Charakterystyka domieszek upłynniających

Podstawowa baza chemiczna SP	Symbol	Rodzaj SP
eter polikarboksyłanowy	PCE-1	II generacja
eter polikarboksyłanowy	PCE-2	II generacja
eter polikarboksyłanowy	PCE-3	II generacja
eter polikarboksyłanowy	PCE-4	II generacja
modyfikowane polikarboksyłany	PCP-1	II generacja
modyfikowane polikarboksyłany	PCP-2	II generacja
modyfikowane naftaleny	MN	II generacja
substancje z grupy polikarboksyłantów	PC	II generacja
sieciowe polimery akrylowe	CLAP	II generacja
modyfikowane aminofosfoniany	AAP	II generacja
sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehydowe	SNF-1	I generacja
sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehydowe	SNF-2	I generacja
sulfonowane żywice melaminowoformaldehydowe	SMF	I generacja
modyfikowane lignosulfoniany	MLG-1	I generacja
modyfikowane lignosulfoniany / węglowodany pochodzenia naturalnego	MLG-2	I generacja

Tabela 4. Ilości domieszek zastosowanych w badaniach; % m.c

	CEM II/B-V wspólnie mieszany	CEM II/B-V wspólnie mielony	CEM II/B-V syntetyczna, wspólnie mieszany	CEM II/B-V syntetyczna, wspólnie mielony	CEM II/B-V naturalna, wspólnie mieszany	CEM II/B-V naturalna, wspólnie mielony
PCE-1	0,44	0,44	0,86	0,81	0,87	1,20
PCE-2	0,45	0,53	2,00	2,00	2,00	2,06
PCE-3	0,46	0,56	1,61	1,47	1,62	1,33
PCE-4	0,44	0,44	3,00	2,66	2,74	2,56
PCP-1	0,46	0,45	1,25	1,45	1,25	0,97
PCP-2	0,44	0,46	1,70	1,65	1,63	1,62
MN	0,32	0,44	0,62	0,62	0,62	0,44
PC	0,44	0,44	1,08	0,90	1,00	0,90
CLAP	0,46	0,46	1,63	1,02	1,64	1,04
AAP	0,46	0,45	3,08	3,10	3,11	3,05
SNF-1	0,96	1,72	2,15	2,19	2,19	2,44
SNF-2	0,92	1,80	1,87	2,26	1,90	2,34
SMF	1,62	1,69	3,15	3,26	3,45	3,44
MLG-1	1,60	1,72	4,44	4,24	4,08	4,27
MLG-2	1,63	1,64	4,51	4,27	4,71	4,22

bez udziału domieszek upłynniających. Domieszkę upłynniającą, zgodnie z zaleceniem PN-EN 480-1, dozowano wraz z wodą zarobową. W tabeli 4 zestawiono wymagane ilości domieszek, koniecznych do upłynnienia zaprawy w porównywalnym stopniu wykonanej z udziałem domieszek upłynniających. W większości przypadków uzyskano rozplływ największy, jaki można osiągnąć dla zastosowanej domieszki, co ważne, przy zachowaniu stabilności zaprawy.

Konsystencję zapraw oznaczano na stoliku rozplwowym, zgodnie z normą PN-EN 10153, natomiast zawartość powietrza w zaprawie była oznaczana metodą ciśnieniową wg PN-EN 1015-7 aparatem ciśnieniowym o objętości 0,75 litra. Temperatura otoczenia w trakcie badań zaprawy wynosiła $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$. Wilgotność względna powietrza wynosiła około 50%.

3. Analiza wyników badań, dyskusja

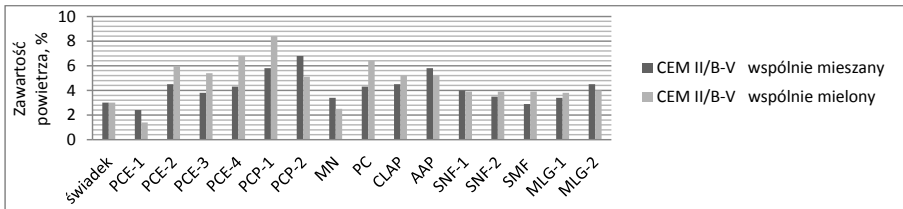
Na rysunku 2 i 3 zestawiono wyniki pomiarów zawartości powietrza w zaprawach. Pokazują one, że niektóre domieszki upłynniające nowej generacji powodują znaczny wzrost zawartości powietrza w uprzednio napowietrzonej zaprawie. Jak wspomniano w wprowadzeniu, przyczyną tego zjawiska jest wpływ domieszki upłynniającej na napięcie powierzchniowe fazy ciekłej zaczynu. Obecność różnych grup funkcyjnych w cząsteczkach plastyfikatorów (grupy eterowej, hydroksylowej i grupy karboksylowej) wywołuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody wywołując deflokulację asocjatów i zwiększenie zwilżalności nie tylko ziaren cementu, ale całego szkieletu mineralnego [9], [11]. Jest to jednym z powodów zwiększania zawartości powietrza w mieszanke cementowej przez domieszkę upłynniającą [8]. Niektóre domieszki upłynniające wykazują tylko działanie dyspergujące, nie zmniejszając napięcia powierzchniowego fazy ciekłej. Są to na przykład: sole kwasów hydrokarboksylowych, sulfonowane żywice melaminowo formaldehydowe, czy sole pikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalensulfonowego [9] i [11].

Rezultaty badań pokazane na rysunku 2 sugerują, że wszystkie domieszki drugiej generacji z wyjątkiem NM i PCE1 powodują zwiększenie zawartości powietrza w zaprawie. Należy zaznaczyć jednak, że do badań wybrano domieszki o najmniejszym efekcie ubocznym w tym zakresie. Analiza wyników badań zestawionych na rysunku 3 wskazuje, że w przypadku konieczności upłynnienia uprzednio napowietrzonej mieszanki wykonanej z udziałem innowacyjnego, wieloskładnikowego, napowietrzającego cementu powinno się stosować w pierwszej kolejności domieszki upłynniające drugiej generacji na bazie modyfikowanego naftalenu, następnie modyfikowanego aminofosfonianu.

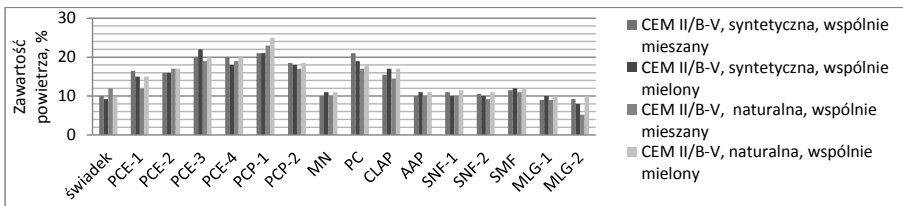
Wśród domieszek pierwszej generacji jako zalecane można wskazać na bazie naftalenu i melaminy. Autor publikacji [7] sugeruje, aby nie łączyć lignosulfonianów z niektórymi domieszkami napowietrzającymi. Wobec otrzymanych rezultatów badań stwierdzić można, że kompatybilność domieszki SP i AEA oraz cementu można sprawdzić tylko, gdy występują one łącznie. Analizowane wyniki badań wskazują, że upłynniacze na bazie polikarboksyłanu, eteru polikarboksyłowego oraz akrylanu powodują znaczne zwiększenie zawartości powietrza uprzednio napowietrzonych mieszanek wykonanych na spoiwach cementowych. W niektórych przypadkach cementów i mniejszej ilości SP, nawet trzykrotnie.

Efekty badań analizowane w publikacji [12] wskazują, że rodzaj domieszki upłynniającej jest także ważny ze względu na wielkość oraz proporcje udziału porów powietrznych

w nienapowietrzonym betonie. Dowiedziono, że przy stosowaniu domieszek upłynniających polikarboksyłanowych pory powietrzne charakteryzują mniejsze średnice, niż pory powstałe w wyniku działania domieszek upłynniających lignosulfonianowych, czy też naftalenowych. Z upływem czasu zachodzą przeważnie dalsze zmiany struktury porowatości betonu [12]. Kolejnym etapem badań prowadzonych przez autorów referatu będzie sprawdzenie, jak dany rodzaj domieszki uplastyczniającej i upłynniającej wpływa na charakterystykę porów powietrznych, ale w uprzednio napowietrzonym betonie.

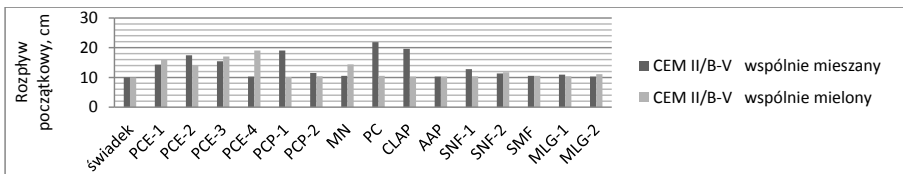


Rys. 2. Porównanie zawartości powietrza w upłynionych, nienapowietrzonych zaprawach według rodzaju cementu i domieszek

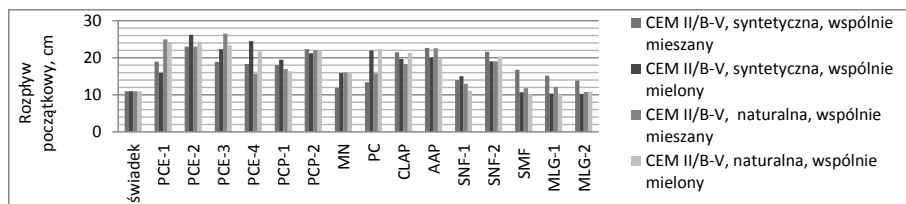


Rys. 3. Porównanie zawartości powietrza w upłynionych, napowietrzonych zaprawach według rodzaju cementu i domieszek

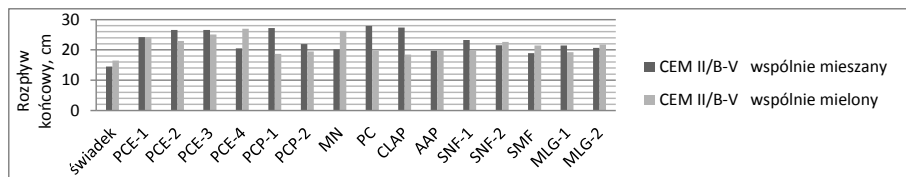
Porównanie wyników na rysunkach od 4 do 7 dowodzi, że domieszki upłynniające drugiej generacji na bazie modyfikowanych naftalenów (MN) zapewniają bardzo dobrą urabialność zaprawy, nie odbiegając w tym zakresie od domieszek upłynniających na bazie polikarboksyłanu, eteru polikarboksyłanowego, akrylanu, czy też aminofosfonianu.



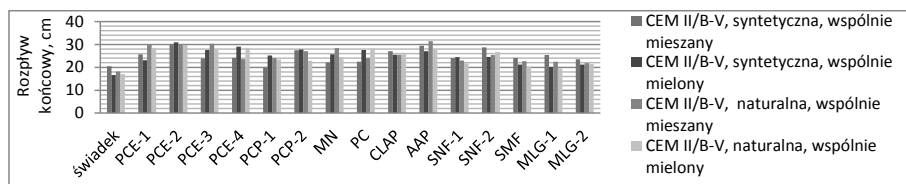
Rys. 4. Porównanie początkowego rozpięty upłynionych, nienapowietrzonych zapraw według rodzaju cementu i domieszek



Rys. 5. Porównanie początkowego rozptywu upłynnionych, napowietrzonych zapraw według rodzaju cementu i domieszek



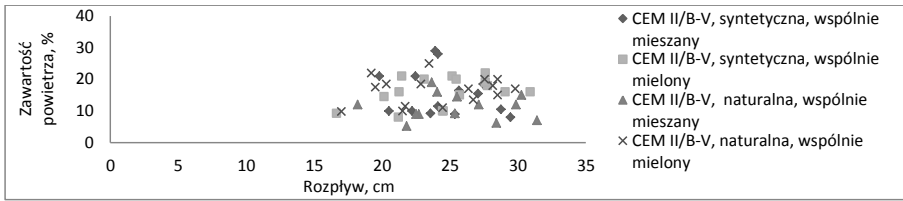
Rys. 6. Porównanie końcowego rozptywu upłynnionych, nienapowietrzonych zapraw według rodzaju cementu i domieszek



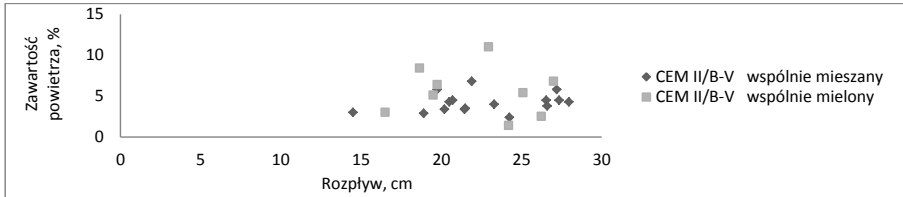
Rys. 7. Porównanie końcowego rozptywu upłynnionych, napowietrzonych zapraw według rodzaju cementu i domieszek

Niektórzy producenci domieszek w swej ofercie handlowej posiadają także domieszki upłynniające wykonane na bazie eteru polikarboksydanowego, z dodatkiem dużej ilości domieszki przeciwpieniącej, szczególnie zalecanych w prefabrykacji. Jednak, jak wskazują analizowane wyniki badań, nie zawsze dodatek domieszki przeciwpieniącej skutecznie przeciwdziała nadmiernemu wzrostowi napowietrzenia upłynnionej, lecz uprzednio napowietrzanej mieszanki, wykonanej na spoiwie cementowym.

Rezultaty badań zestawione na rysunku 8 i rysunku 9 wskazują na brak wyraźnej zależności pomiędzy konsystencją i zawartością powietrza zarówno w przypadku nienapowietrzonych, jak i napowietrzonych zapraw. Zdaniem autorów, wobec tak szerokiego zróżnicowania oferty handlowej domieszek upłynniających, bezzasadne jest budowanie modelu matematycznego, służącego przewidywaniu zawartości powietrza w zaprawie, na podstawie jej rozptywu.



Rys. 8. Zależność pomiędzy konsystencją i zawartością powietrza w napowietrzonych zaprawach



Rys. 9. Zależność pomiędzy konsystencją i zawartością powietrza w nienapowietrzonej zaprawie

Na zakończenie należy dodać, że z punktu widzenia uzyskania odpowiedniego napowietrzenia i konsystencji mieszanki na spoiwie cementowym ważna jest także kolejność dozowania domieszki upłynniającej i napowietrzającej [1]. W przypadku, gdy celem jest uzyskanie jak największego upłynnienia celowo napowietrzanej mieszanki cementowej, przy możliwie najmniejszej ilości domieszki upłynniającej, zaleca się najpierw jej napowietrzenie a dopiero później upłynnienie. Jednak w tym przypadku, jeśli zawartość powietrza wzrosła nadmiernie, należy zmniejszyć ilość domieszki napowietrzającej.

4. Wnioski

Celem uzyskania odpowiednio napowietrzonego i upłynnionego betonu dla klasy środowiska XF należy:

- Dla każdego cementu, dobór kompatybilnych z nim domieszek napowietrzającej i upłynniającej oraz ich ilości w mieszance, ze względu na wymagane napowietrzenie i konsystencję, może być poprawnie dokonany tylko na podstawie porównawczych badań doświadczalnych efektów ich działania.
- Warunek kompatybilności domieszki napowietrzającej i upłynniającej z cementem należy weryfikować biorąc pod uwagę ich wzajemny wpływ zarówno na konsystencję, jak i na zawartość powietrza w mieszance cementowej. Istotne jest, aby zweryfikować ich wzajemne interakcje i możliwe następstwa dla napowietrzenia i konsystencji zaprawy, a także betonu. Ponadto, jak wykazały rezultaty badań [1], ważna jest także kolejność ich dozowania.
- W przypadku konieczności upłynnienia uprzednio napowietrzonej mieszanki wykonanej z udziałem innowacyjnego, wieloskładnikowego napowietrzającego cementu (na przykład CEM II/B-V) powinno się stosować w pierwszej kolejności domieszki upłynniającej drugiej generacji na bazie modyfikowanego naftalenu lub aminofosfonianu lub pierwszej generacji na bazie naftalenu i melaminy. Upłynniacze drugiej generacji na

bazie polikarboksyłanu, eteru polikarboksyłanowego oraz akrylanu powodują bardzo duże zwiększenie napowietżenia mieszanek wykonanych na wieloskładnikowych napowietrzających spoiwach cementowych. Ponadto, domieszki upłynniające na bazie modyfikowanego naftalenu charakteryzuje duża efektywność w upłynnieniu zaprawy, nieodbiegająca zaledwie od domieszek uprzednio wymienionych.

Prezentowane badania były finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Projektu PBS1/A2/4/2012 pt. „Innowacyjne Cementy Napowietrzające Beton”.

Literatura

- [1] J. Szwabowski, B. Łązniewska-Piekarczyk: Kompatybilność domieszki napowietrzającej i upłynniającej w przypadku mieszanek cementowych, *Przegląd Budowlany* 5, 2014, strona 69.
- [2] W. Nocuń-Wczelik, A. Maziarz: Wpływ wybranych domieszek na właściwości cementu portlandzkiego i portlandzkiego wieloskładnikowego, *Cement, Wapno, Beton* 2012/4, strona 225.
- [3] W. Kurdowski: Inne spojrzenie na problem zgodności cementu z superplastyfikatorem, *Cement, Wapno, Beton*, 2010/5, strona 296.
- [4] A. Garbacik, S. Grzeszczyk, W. Kurdowski: Reologia modelowych zaczynów cementowych z dodatkiem melaminy, *Cement, Wapno, Beton*, 2007/6, strona 303.
- [5] J. Gołaszewski: Reologia zapraw a reologia mieszanek betonowych, *Cement, Wapno, Beton*, 2006/1, strona 17.
- [6] J. Jasiczak, P. Mikołajczyk, *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1997.
- [7] P. Łukowski: *Domieszki do zapraw i betonów*. Polski Cement, Kraków, 2003.
- [8] J. Szwabowski, B. Łązniewska-Piekarczyk: Zwiększenie napowietżenia mieszanki pod wpływem działania superplastyfikatorów karboksylowych, *Cement, Wapno, Beton* 4/ 2008, s. 205.
- [9] L. Kucharska: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, *Cement, Wapno, Beton*, 2, 2000, s. 46-61.
- [10] M. Mosquet: Domieszki nowej generacji, *Budownictwo Technologie Architektura numer specjalny* 2003.
- [11] T. Rudnicki: Naturalne i syntetyczne domieszki uplastyczniające oraz mechanizmy ich oddziaływania w mieszance betonowej, *Magazyn Autostrady* 4, 2004, s. 22-25.
- [12] E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon: Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement, *Cement and Concrete Research* 36, 2006, pp. 2049–2053.