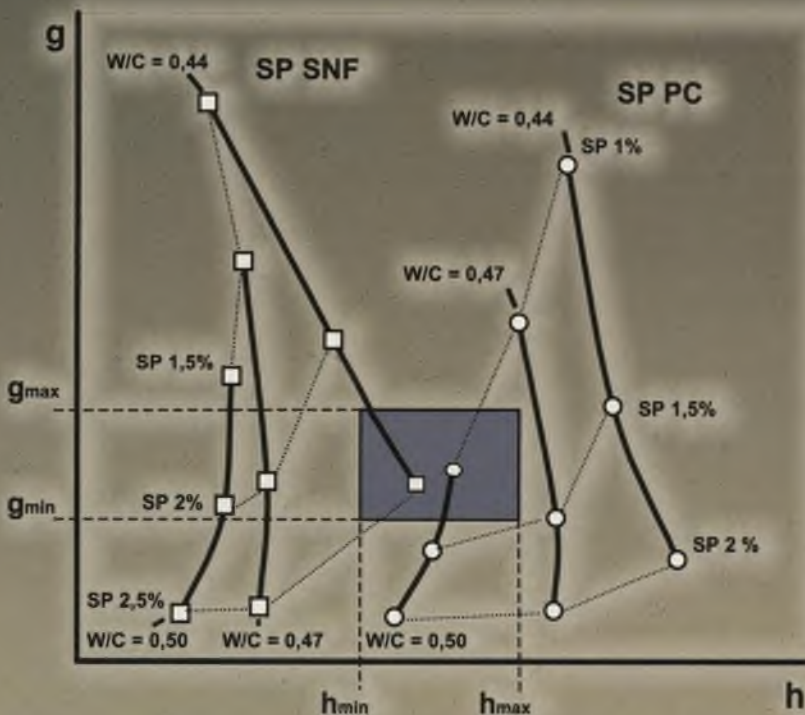


Jacek GOŁASZEWSKI

KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ SUPERPLASTYFIKATORAMI



Gliwice 2003

Jacek Gołaszewski

KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ SUPERPLASTYFIKATORAMI

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2003

OPINIODAWCY

Dr hab. inż. Józef JASICZAK - Profesor Politechniki Poznańskiej
Dr hab. inż. Janusz MIERZWA - Profesor Politechniki Krakowskiej

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY —	<u>Prof. dr hab. Zygmunt KLESZCZEWSKI</u>
REDAKTOR DZIAŁU —	Dr inż. Marianna GLENSZCZYK
SEKRETARZ REDAKCJI —	Mgr Elżbieta LEŚKO

REDAKCJA

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja NOWACKA

BUDOWNICTWO z. 99

Nr kol. 1580

PL ISSN 0434-0779

© Copyright by Jacek Gołaszewski
Gliwice 2003

SPIS TREŚCI

PODSTAWOWE OZNACZENIA	11
WPROWADZENIE	15
1. ROLA SUPERPLASTYFIKATORÓW I PROBLEM KSZTAŁTOWANIA URABIALNOŚCI W TECHNOLOGII BETONÓW NOWEJ GENERACJI	17
2. URABIALNOŚĆ MIESZANKI BETONOWEJ I JEJ KSZTAŁTOWANIE W UJĘCIU REOLOGICZNYM	21
2.1. DEFINICJA URABIALNOŚCI I CZYNNIKI URABIALNOŚCI	21
2.2. MODEL I RÓWNANIE REOLOGICZNE MIESZANKI BETONOWEJ	22
2.3. OCENA URABIALNOŚCI	24
2.4. KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI	25
3. CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGICZNA SUPERPLASTYFIKATORÓW I EFEKTY ICH STOSOWANIA	26
3.1. DEFINICJA I KLASYFIKACJA SUPERPLASTYFIKATORÓW	26
3.2. MECHANIZM DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW	27
3.3. SIŁY MIĘDZY ZIARNAMI CEMENTU W ZACZYNACH CEMENTOWYCH MODYFIKOWANYCH SUPERPLASTYFIKATORAMI	30
3.4. WPLYW SUPERPLASTYFIKATORÓW NA PROCES HYDRATACJI CEMENTU	33
3.5. CEL STOSOWANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW	36
3.6. EFEKTYWNOŚĆ DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW	37
3.6.1. Efekt podstawowy działania superplastyfikatorów	37
3.6.2. Efektywność techniczna i ekonomiczna superplastyfikatorów	38
3.6.3. Warunki efektywnego stosowania superplastyfikatorów	38
3.6.4. Czynniki efektywności superplastyfikatora	39
3.6.5. Badanie efektów działania superplastyfikatorów	41
3.7. WPLYW SUPERPLASTYFIKATORA NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANKI BETONOWEJ - CHARAKTERYSTYKA STANU WIEDZY	42
3.7.1. Badania mechanizmu działania superplastyfikatorów	42
3.7.1.1. Wpływ rodzaju i właściwości superplastyfikatora	42
3.7.1.2. Wpływ składu mineralnego i stopnia przemiału cementu	47
3.7.1.3. Wpływ procedury mieszania	56
3.7.1.4. Wpływ temperatury	58

3.7.1.5. Utrata efektu upłynnienia w czasie	63
3.7.2. Badania wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki betonowej	66
3.8. WPLYW SUPERPLASTYFIKATORA NA WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ I BETONU - EFEKTY DRUGORZĘDNE	77
3.9. PROJEKTOWANIE BETONÓW Z SUPERPLASTYFIKATORAMI	79
3.10. PODSUMOWANIE	79
4. KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI SUPERPLASTYFIKATORAMI	82
5. POMIARY WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH MIESZANEK Z SUPERPLASTYFIKATORAMI	93
5.1. METODY POMIARU PARAMETRÓW REOLOGICZNYCH MIESZANKI BETONOWEJ	93
5.2. REOMETRYCZNY TEST URABIALNOŚCI	95
5.3. ZASTOSOWANIE REOMETRYCZNEGO TESTU URABIALNOŚCI DO KSZTAŁTOWANIA URABIALNOŚCI SUPERPLASTYFIKATORAMI	97
5.3.1. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na zaczynach	97
5.3.2. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na zaprawach	99
5.3.3. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na mieszankach betonowych	103
5.4. PROCEDURA POMIARU PARAMETRÓW REOLOGICZNYCH	105
5.5. PODSUMOWANIE	107
6. WPLYW SUPERPLASTYFIKATORÓW NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANKI - BADANIA WŁASNE	109
6.1. UWAGI OGÓLNE	109
6.2. WPLYW DAWKI I RODZAJU SUPERPLASTYFIKATORA ORAZ WSKAŹNIKA W/C	113
6.3. WPLYW WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH I SKŁADU CHEMICZNEGO CEMENTU	124
6.4. WPLYW RODZAJU CEMENTU	144
6.5. WPLYW MOMENTU DOZOWANIA SUPERPLASTYFIKATORA	150
6.6. WPLYW TEMPERATURY	154
6.7. WPLYW INNYCH DOMIESZEK CHEMICZNYCH I DODATKÓW MINERALNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANEK Z SUPERPLASTYFIKATORAMI	168
6.7.1. Domieszki napowietrzające	170
6.7.2. Domieszki opóźniające	171
6.7.3. Pył krzemionkowy	173
6.7.4. Popiół lotny	176
6.8. DYSKUSJA I PODSUMOWANIE	178

7. ZALEŻNOŚCI OGÓLNE EFEKTÓW DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW I WARUNKI EFEKTYWNEGO KSZTAŁTOWANIA NIMI URABIALNOŚCI	187
7.1. UWAGI OGÓLNE	187
7.2. ZASADY DOBORU SUPERPLASTYFIKATORA	189
7.3. ZASADY DOBORU SKŁADNIKÓW MIESZANKI ZE WZGLĘDU NA REOLOGICZNA KOMPATYBILNOŚĆ Z SUPERPLASTYFIKATOREM	190
7.3.1. Cement	190
7.3.2. Dodatki i domieszki	193
7.4. ZASADY DOBORU WSKAŹNIKA W/C I DAWKI SUPERPLASTYFIKATORA	195
7.5. ZASADY DOBORU PROCEDURY DOZOWANIA SUPERPLASTYFIKATORA	197
7.6. WPŁYW TEMPERATURY	198
7.7. UTRATA URABIALNOŚCI MIESZANKI W CZASIE	200
8. PODSUMOWANIE	202
LITERATURA	206
STRESZCZENIA	214

CONTENTS

NOTATION	11
INTRODUCTION	15
1. ROLE OF SUPERPLASTICIZERS AND WORKABILITY PROBLEM IN NEW GENERATION CONCRETE TECHNOLOGY	17
2. WORKABILITY OF FRESH CONCRETE AND ITS MODELLING IN RHEOLOGICAL APPROACH	21
2.1. WORKABILITY DEFINITIONS AND WORKABILITY FACTORS	21
2.2. MODEL AND RHEOLOGICAL EQUATION OF FRESH CONCRETE	22
2.3. WORKABILITY EVALUATION	24
2.4. MODELLING OF WORKABILITY	25
3. TECHNOLOGICAL CHARACTERISATION OF SUPERPLASTICIZERS AND EFFECTS OF ITS APPLICATION	26
3.1. DEFINITION AND CLASSIFICATION OF SUPERPLASTICIZERS	26
3.2. SUPERPLASTICIZERS MECHANISM OF ACTION	27
3.3. FORCES BETWEEN CEMENT PARTICLES IN SUPERPLASTICIZED CEMENT PASTES	30
3.4. INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZERS ON CEMENT HYDRATION PROCESS	33
3.5. PURPOSE OF SUPERPLASTICIZERS APPLICATION	36
3.6. EFFECTIVENESS OF SUPERPLASTICIZERS ACTION	37
3.6.1. Primary effect of superplasticizers action	37
3.6.2. Technical and economical effectiveness of superplasticizers	38
3.6.3. Superplasticizers operating conditions	38
3.6.4. Factors of superplasticizer effectiveness	39
3.6.5. Testing of superplasticizer effectiveness	41
3.7. INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FRESH CONCRETE - STATE OF KNOWLEDGE	42
3.7.1. Researches on mechanism of superplasticizer action	42
3.7.1.1. Influence of superplasticizer type and characteristics	42
3.7.1.2. Influence of chemical and mineral composition and fineness of cement	47
3.7.1.3. Influence of mixing procedure	56
3.7.1.4. Influence of temperature	58

3.7.1.5. Loss of fluidity with time	63
3.7.2. Researches on influence of superplasticizer on rheological properties of fresh concrete	66
3.8. INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZERS ON PROPERTIES OF FRESH AND HARDENED CONCRETE - SECONDARY EFFECTS	77
3.9. DESIGNING OF CONCRETE MIX WITH SUPERPLASTICIZER	79
3.10. RECAPITULATION	79
4. WORKABILITY MODELLING USING SUPERPLASTICIZERS	82
5. MEASUREMENTS OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUPERPLASTICIZED FRESH CONCRETE	93
5.1. METHODS OF MEASUREMENT OF RHEOLOGICAL PARAMETERS OF FRESH CONCRETE	93
5.2. RHEOMETRICAL WORKABILITY TEST	95
5.3. APPLICATION OF RHEOMETRICAL WORKABILITY TEST TO WORKABILITY MODELLING	97
5.3.1. Testing of superplasticizers effects of action using cement pastes	97
5.3.2. Testing of superplasticizers effects of action using cement mortars	99
5.3.3. Testing of superplasticizers effects of action using fresh concrete	103
5.4. PROCEDURE OF MEASUREMENT OF RHEOLOGICAL PARAMETERS	105
5.5. RECAPITULATION	107
6. INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZERS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FRESH CEMENT MIXES	109
6.1. GENERAL REMARKS	109
6.2. INFLUENCE OF SUPERPLASTICIZER TYPE AND DOSAGE AND W/C RATIO	113
6.3. INFLUENCE OF CEMENT PHYSICAL PROPERTIES AND CHEMICAL CONTENT	124
6.4. INFLUENCE OF CEMENT TYPE	144
6.5. INFLUENCE OF ADDITION TIME OF SUPERPLASTICIZER	150
6.6. INFLUENCE OF TEMPERATURE	154
6.7. INFLUENCE OF OTHER CHEMICAL ADMIXTURES AND MINERAL ADDITIVES ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUPERPLASTICIZED FRESH CONCRETE	168
6.7.1. Air entraining agents	170
6.7.2. Retarders	171
6.7.3. Condensed silica fume	173
6.7.4. Fly ash	176
6.8. DISCUSSION AND RECAPITULATION	178

7. GENERAL RELATIONSHIPS OF SUPERPLASTICIZER EFFECTIVENESS AND CONDITIONS OF EFFECTIVE WORKABILITY MODELLING USING SUPERPLASTICIZERS	187
7.1. GENERAL REMARKS	187
7.2. PRINCIPLES OF SUPERPLASTICIZER CHOICE	189
7.3. PRINCIPLES OF MIX COMPONENTS CHOICE FROM RHEOLOGICAL COMPATIBILITY WITH SUPERPLASTICIZER POINT OF VIEW	190
7.3.1. Cement	190
7.3.2. Admixtures and additives	193
7.4. PRINCIPLES OF W/C RATIO AND SUPERPLASTICIZER DOSAGE CHOICE	195
7.5. PRINCIPLES OF TIME OF SUPERPLASTICIZER ADDITION CHOICE	197
7.6. INFLUENCE OF TEMPERATURE	198
7.7. WORKABILITY LOSS WITH TIME	200
8. RECAPITULATION	202
LITERATURE	206
SUMMARIES	214

PODSTAWOWE OZNACZENIA

1. LITERY ALFABETU ŁACIŃSKIEGO

- AE - domieszka napowietrzająca,
- B_{wg} - błąd względny wyznaczenia wartości g,
- B_{wh} - błąd względny wyznaczenia wartości h,
- BWW - beton wysokiej wytrzymałości,
- C - cement, masa cementu,
- c - spójność,
- CSF - pył krzemionkowy, masa pyłu krzemionkowego,
- D_m - wskaźnik dyspersji mieszanki betonowej,
- D_s - wskaźnik dyspersji stosu okruszowego,
- D_z - wskaźnik dyspersji zaczynu,
- g - graniczny opór ścinania mieszanki odpowiadający binghamowskiej granicy płynięcia będący sumą oporów spójności i tarcia wewnętrznego,
- G_p - stała pomiarowa wiskozymetru,
- h - opór płynięcia lepkiego mieszanki betonowej odpowiadający binghamowskiej lepkości plastycznej,
- K - kruszywo, masa kruszywa,
- K_p - stała pomiarowa wiskozymetru,
- M - moment oporu ścinania wywołany płynięciem mieszanki betonowej,
- N - prędkość obrotowa sondy (lub naczynia pomiarowego),
- r - współczynnik korelacji
- SMF - superplastyfikator na bazie sulfonowanych soli melaminowo-formaldehydowych,
- SNF - superplastyfikator na bazie sulfonowanych soli naftalenowo-formaldehydowych,
- PC - superplastyfikator na bazie karboksylowych kwasów akrylowych,
- PE - superplastyfikator na bazie polieterów,
- PL - popiół lotny, masa popiołu lotnego,
- R - domieszka opóźniająca wiązanie,
- RTU - reometryczny test urabialności,
- SCC - beton samozagęszczalny,
- SP - superplastyfikator,
- S_{wc} - powierzchnia właściwa cementu,
- t - czas,
- T - temperatura,
- tgφ - współczynnik tarcia wewnętrznego

NOTATIONS

1. LATIN CHARACTERS

AE	-	air entraining agent,
B_{wg}	-	relative error of g value determination,
B_{wh}	-	relative error of h value determination,
BWW	-	high strength concrete,
C	-	cement, mass of cement,
c	-	cohesion,
CSF	-	condensed silica fume, mass of condensed silica fume,
D_m	-	concrete mix dispersion indicator,
D_s	-	aggregate stock dispersion indicator,
D_z	-	paste dispersion indicator,
g	-	parameter corresponding to yield value of fresh cement mix,
G_p	-	viscometer constant,
h	-	parameter corresponding to plastic viscosity of fresh cement mix,
K	-	aggregate, mass of aggregate,
K_p	-	viscometer constant,
M	-	shear rate of concrete mix,
N	-	rotation speed of probe,
r	-	correlation coefficient,
SMF	-	naphthalene based superplasticizer,
SNF	-	melamine based superplasticizer,
PC	-	carboxylic acid based superplasticizer,
PE	-	polieter based superplasticizer,
PL	-	fly ash, mass of fly ash,
R	-	retarder,
RTU	-	rheometrical workability test,
SCC	-	self compacting concrete,
SP	-	superplasticizer,
S_{wc}	-	specific surface of cement,
t	-	time,
T	-	temperature,
tgφ	-	internal friction coefficient,

- W - water, mass of water,
- W/C - water - cement ratio,
- W/S - water - binder ratio (binder = cement + mineral additives).

2. GREEK CHARACTERS

γ	-	distortion,	παραμόρφωση	1
$\dot{\gamma}$	-	shear rate,	ποσοστό παραμόρφωσης ανά μονάδα χρόνου	1
η_{pl}	-	plastic viscosity,	πλάστικη ιξώδη	1
σ	-	normal stress,	νόρμαλη τάση	1
τ	-	shear stress,	πλάστικη τάση	1
τ_0	-	yield value.	πλάστικη τάση	1

WPROWADZENIE

Główną tendencją w rozwoju technologii betonu jest zwiększanie jego wytrzymałości i trwałości. Konsekwencją tego jest konieczność stosowania mieszanek o niskich wskaźnikach W/S, co powoduje, że technologiczny wymóg urabialności może zostać spełniony jedynie dzięki stosowaniu superplastyfikatorów. Superplastyfikatory są więc niezbędnym składnikiem wszystkich betonów nowej generacji, a problem kształtowania nimi urabialności stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów poznawczych i praktycznych technologii betonu. Od jego rozwiązania zależy bowiem często nie tylko jakość wykonywanego betonu, ale nawet, jak w przypadku betonu samozagęszczalnego, możliwość jego wykonania.

Tymczasem postęp nauki w tym zakresie, pomimo znaczącej liczby badań, nie jest zadowalający tak w aspekcie poznawczym, jak i praktycznym. Taki stan rzeczy wynika przede wszystkim z tradycyjnego, niejednoznacznego i fizycznie niezdefiniowanego, podejścia do zagadnień kształtowania urabialności oraz stosowania do oceny efektów działania superplastyfikatorów nieadekwatnych, technicznych testów urabialności. Konsekwencją tego są trudności w jednoznacznej, jakościowej i ilościowej, ocenie wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki betonowej oraz poważne ograniczenia w racjonalnym kształtowaniu nimi urabialności betonów nowej generacji.

W celu zmiany tego stanu należy, zdaniem autora, rozpatrywać problem kształtowania urabialności superplastyfikatorami w oparciu o fizyczny model urabialności, na gruncie reologii. Takie podejście prezentuje niniejsza praca, stanowiąc próbę wyjaśnienia i uogólnienia na gruncie reologii złożonych zagadnień technologicznych związanych z kształtowaniem urabialności superplastyfikatorami. Pracę oparto na szerokiej analizie danych literaturowych i na wynikach systematycznych badań własnych.

Celem pracy było określenie fizykalnych podstaw do kształtowania urabialności betonów za pomocą superplastyfikatorów w oparciu o reologiczny model urabialności. Praca przedstawia naukowe podstawy traktowania tego problemu, po raz pierwszy kompleksowo ujmując zagadnienia związane z efektami działania superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek w układzie zmiennych czynników ich efektywności.

W rozdziale 1 scharakteryzowano problem urabialności w technologii betonu oraz wykazano kluczową rolę superplastyfikatorów w rozwiązaniu tego problemu.

W rozdziale 2 omówiono opracowany w [154] fizyczny model urabialności i określone na jego bazie podstawowe sposoby jej kształtowania.

W rozdziale 3 w oparciu o fizyczny model urabialności zdefiniowano superplastyfikatory i cel ich stosowania, zidentyfikowano czynniki efektywności superplastyfikatora oraz określono zasady efektywnego stosowania superplastyfikatorów. W oparciu o szeroki przegląd dotychczasowego dorobku badawczego scharakteryzowano mechanizm działania superplastyfikatorów oraz przedstawiono stan wiedzy w zakresie ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanki betonowej.

W rozdziale 4 przedstawiono procedurę kształtowania urabialności superplastyfikatorami bazującą na reologicznym modelu urabialności. Kluczowe znaczenie w tej procedurze ma badanie efektów działania superplastyfikatora. Stanowi ono podstawę doboru kompatybilnego z cementem superplastyfikatora przy uwzględnieniu obecności dodatków mineralnych oraz pozwala na opracowanie wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki betonowej przy kształtowaniu urabialności. Podano również sekwencyjny program badania efektów działania superplastyfikatora umożliwiający ich prostą i jednoznaczną identyfikację.

W rozdziale 5 przedstawiono zasady pomiaru parametrów reologicznych mieszanek reometrycznym testem urabialności oraz zaproponowano metodę badania efektów działania superplastyfikatorów na modelowych zaprawach normowych wg PN EN 196-1.

W rozdziale 6 przedstawiono wyniki systematycznych badań własnych określających podstawowe zależności zmian parametrów reologicznych mieszanek z superplastyfikatorami od ich składu, właściwości składników oraz warunków wykonania. Zależności wiążące rodzaj, dawkę i moment dozowania superplastyfikatora, obecność dodatków mineralnych i domieszek chemicznych, skład cementu, wskaźnik W/C oraz temperaturę ze zmianami parametrów reologicznych mieszanek w czasie przedstawiono w postaci wykresów i modeli matematycznych. Przeprowadzono także analizę i dyskusję związków mechanizmu działania superplastyfikatorów z właściwościami reologicznymi mieszanek.

W rozdziale 7 przedstawiono opracowane na podstawie badań własnych i danych literaturowych ogólne zależności wpływu superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanki betonowej oraz zasady doboru jej składników i składu z warunku efektywnego stosowania superplastyfikatorów.

Pracę zamyka podsumowanie dotyczące dotychczasowego dorobku i kierunków dalszych badań w zakresie stosowania superplastyfikatorów i kształtowania nimi urabialności betonów nowej generacji.

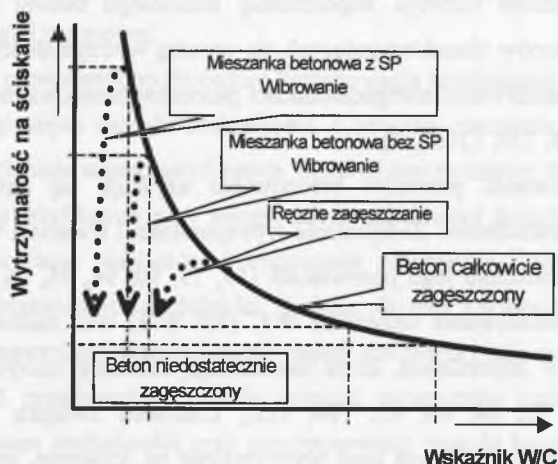
1. ROLA SUPERPLASTYFIKATORÓW I PROBLEM KSZTAŁTOWANIA URABIALNOŚCI W TECHNOLOGII BETONÓW NOWEJ GENERACJI

Głównym kierunkiem rozwoju współczesnej technologii betonu jest wprowadzanie nowych generacji betonów charakteryzujących się wysoką wytrzymałością i trwałością przy jednoczesnym minimalizowaniu energochłonności procesów betonowania [2, 31, 44, 60, 61, 78, 104, 116, 117, 118, 119, 120, 122].

Niską energochłonność procesów betonowania uzyskuje się dążąc do stosowania mieszanek o dobrej urabialności. Zwiększenie wytrzymałości i trwałości betonu uzyskuje się poprzez zasadnicze obniżenie jego porowatości [19, 75, 90, 94, 95, 96, 104]. Wymaga to przede wszystkim zredukowania wskaźnika W/C (lub W/S) oraz zastosowania aktywnych pucolanowo dodatków mineralnych, które uszczelniają strukturę zaczynu i zwiększają jej jednorodność [1, 2, 25, 44, 45, 85, 104, 122]. Charakter związku wskaźnika W/C z podstawową cechą betonu, jaką jest jego wytrzymałość na ściskanie, przedstawia rys. 1.1. Wynika z niego, że zakres możliwego zwiększenia wytrzymałości betonu poprzez redukcję wskaźnika W/C jest ograniczony ze względu na technologiczny wymóg urabialności. Przy określonym składzie betonu zmniejszaniu wskaźnika W/C towarzyszy jednoczesny wzrost oporu stawianego przez mieszankę betonową w procesach formowania betonu i jego struktury. Po osiągnięciu pewnego wskaźnika W/C, zależnego od stosowanej metody zagęszczania, opór ten jest już na tyle duży, że uniemożliwia uzyskanie pełnego zagęszczenia mieszanki. W takim przypadku dalsze obniżanie wskaźnika W/C, zamiast do wzrostu, przyczynia się do wyraźnego spadku wytrzymałości na ściskanie. Stosowanie dodatków mineralnych ze względu na ich wodożądność dodatkowo ogranicza możliwość redukcji wskaźnika W/C.

Zapewnienie wymaganej urabialności stanowi więc podstawowy problem w technologii betonów nowych generacji. Może on zostać rozwiązany jedynie dzięki stosowaniu superplastyfikatorów, czyli domieszek chemicznych pozwalających na uzyskanie mieszanek betonowych o niskim wskaźniku W/C i urabialności, umożliwiającej prawidłowe wykonanie

betonu powszechnie stosowanymi metodami i urządzeniami.¹ Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wprowadzanie bardziej intensywnych niż wibracyjne metod zagęszczania mieszanek o niskim wskaźniku W/C nie jest efektywne. Metody te, zwykle bardziej energochłonne, wymagają bowiem stosowania skomplikowanych i kosztownych urządzeń i mogą być stosowane przede wszystkim przy przemysłowej produkcji prefabrykatów, a uzyskana dzięki ich stosowaniu poprawa wytrzymałości i trwałości betonu nie jest znacząca [95].



Rys. 1.1. Związek pomiędzy wskaźnikiem W/C a wytrzymałością na ściskanie betonu

Fig. 1.1. Relationship between W/C ratio and compressive strength of concrete

Obecnie superplastyfikatory odgrywają kluczową rolę w technologii betonu. Stosowane są do upłynnienia mieszanek betonów zwykłych, o relatywnie wysokim wskaźniku W/C, ułatwiając proces ich wykonywania, szczególnie w przypadku formowania elementów o skomplikowanych kształtach lub gęstym zbrojeniu. Jednak głównym obszarem stosowania superplastyfikatorów są betony nowej generacji, do których zalicza się: betony wysokiej wytrzymałości, betony wysokowartościowe, fibrobetony, betony samopoziomujące oraz samozagęszczalne. Warto w tym miejscu zauważyć, że jeszcze do niedawna kluczowe znaczenie superplastyfikatorów w technologii betonu nie było tak oczywiste. Powstały one już w latach trzydziestych XX w., jednak początkowo traktowano je jako domieszkę o znaczeniu pomocniczym. Ich silne działanie upłynniające w warunkach tradycyjnego podejścia do betonów o konsystencji ciekłej traktowano bowiem wtedy jako poważną wadę technologiczną. Dopiero rozwój badań nad technologią betonów wysokiej wytrzymałości i

¹ Przepisy normowe określają superplastyfikatory jako domieszki w wysokim stopniu redukujące zawartość wody (ang. high range water reducers) lub domieszki upłynniające; ponieważ jednak nazwa superplastyfikatory została powszechnie zaakceptowana, będzie ona stosowana w niniejszej pracy.

poszukiwanie efektywnego sposobu poprawy urabialności mieszanek o niskim wskaźniku W/C spowodowały zwiększone zainteresowanie superplastyfikatorami. Szersze ich wykorzystanie zaczyna się od połowy lat siedemdziesiątych, a już w 1980 w [85] Malhorta napisał: „Do technologii betonu wprowadzono niewielką ilość znaczących innowacji. Jedną z nich było wprowadzenie domieszek napowietrzających, co zrewolucjonizowało technologię betonu w Ameryce Północnej. Przewiduje się, że rozwój superplastyfikatorów stanowi kolejny taki przełom, który będzie miał bardzo istotny wpływ na produkcję i zastosowanie betonu w następnych latach.”² Jego przewidywania potwierdzają się obecnie w całej rozciągłości, o czym mogą świadczyć choćby przeglądy realizacji wykonanych z zastosowaniem betonów z superplastyfikatorami przedstawione w [2, 6, 44, 60, 61, 83, 86].

Pomimo że superplastyfikatory są intensywnie stosowane od wielu lat, problemy związane z ich stosowaniem nie tylko nie znikają, ale pojawiają się w coraz to nowych aspektach, w zdecydowanej większości dotycząc właśnie zagadnień kształtowania urabialności betonów nowej generacji.³ Jak ostatnio skonstatował Aitcin w [5]: „wciąż najtrudniejszą sprawą jest sterowanie reologią betonu wysokowartościowego, tak aby opad stożka 200-230 mm utrzymać przez dostatecznie długi, wystarczający na ułożenie betonu, okres”.⁴ Problem ten postrzegany jest obecnie jako jeden z najistotniejszych problemów badawczych w technologii betonu, od rozwiązania którego zależy nie tylko jakość betonów nowych generacji, ale, jak w przypadku betonów samozagęszczalnych, również możliwość powszechnego ich stosowania w praktyce⁵ [2, 4, 5, 104, 116, 117, 118, 119, 120, 140].

Przyczyn takiego stanu rzeczy jest zdaniem autora kilka. Po pierwsze, problem kształtowania urabialności superplastyfikatorami jest rozpatrywany w umownych kategoriach pojęciowych tradycyjnej technologii betonu. Konsekwencją takiego podejścia są poważne trudności z jednoznacznym określeniem wymaganych ze względu na urabialność w danym procesie technologicznym parametrów reologicznych mieszanki oraz z odpowiednim do

² There have been very few major developments in concrete technology in recent years. The concept of air entrainment in the 1940' was one: it revolutionised concrete technology in North America. It believed that the development of superplasticizers is another major breakthrough which will have a very significant effect on the production and use of concrete in years to come.

³ Inne problemy związane ze stosowaniem superplastyfikatorów dotyczą zmian czasów wiązania cementu i niekontrolowanego napowietrzenia mieszanki

⁴ It is found that quite often the most difficult thing is to control concrete rheology long enough to place a 200 - 230 mm slump high performance concrete one hour or more after mixing.

⁵ Nie można zapominać o tym, że problemy z urabialnością w warunkach placu budowy w większości przypadków są rozwiązywane w najprostszy sposób - poprzez dolanie wody. BWW, BUWW czy SCC są szczególnie wrażliwe na niewielkie nawet zmiany ilości wody. Jej nawet nieznaczny nadmiar (mało istotny dla betonów zwykłych) znacznie obniża ich wytrzymałość na ściskanie i trwałość. W uwagach końcowych w [104] Neville napisał: „Nie wystarczy zaprojektować właściwą mieszankę betonową; konieczne jest zapewnienie odpowiedniego wykonania wszystkich operacji dotyczących betonowania. Często utrzymywane przekonanie, że każdy głupi może zrobić beton, niestety prowadzi czasem do sytuacji, że on go rzeczywiście robi. Skutki takiego wykonawstwa są szybko widoczne. Nie można twierdzić zbyt stanowczo, że kompetentnie użyty beton jest znakomitym materiałem budowlanym, bo w dosłownym tego słowa znaczeniu nie jest on odporny na głupotę.” W przypadku mieszanek betonowych z superplastyfikatorami, ze względu na zakres ich stosowania i właściwości, stwierdzenie to jest szczególnie aktualne.

układu obciążeń występującym w tym procesie modyfikowaniem właściwości reologicznych mieszanki superplastyfikatorem. Po drugie, do określania wpływu superplastyfikatora na parametry reologiczne mieszanki stosowane są techniczne testy urabialności. Testy te, jako nieadekwatne do tego celu, są często w takich przypadkach zawodne, szczególnie w odniesieniu do mieszanek o niskim wskaźniku W/C. Po trzecie, postępek techniczny oraz wymagania konstruktorów i wykonawców wyprzedziły stan wiedzy o efektach działania superplastyfikatorów. Pomimo dużej liczby badań poświęconych temu zagadnieniu wciąż stosunkowo niewiele wiadomo o wpływie superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki w układzie zmiennych czynników składu betonu, właściwości jego składników i warunków technologicznych jego wykonania [np. 60, 104, 116, 117, 118, 119, 120, 122, 152]. Wprowadzane są przy tym wciąż nowe rodzaje superplastyfikatorów, a ich stosowanie w betonach nowej generacji powoduje ujawnianie się nowych, nie obserwowanych wcześniej efektów.

Warunkiem zmiany takiego stanu rzeczy jest, zdaniem autora, odmienne od tradycyjnego podejście do kształtowania urabialności superplastyfikatorami i rozpatrywanie tego zagadnienia w fizykalnym, reologicznym ujęciu. W takim ujęciu kształtowanie urabialności odbywa się poprzez odpowiednie do wymagań, wynikających ze szczególnych metod i warunków robót betonowych, modyfikowanie parametrów reologicznych mieszanki betonowej superplastyfikatorem. Efektywne stosowanie superplastyfikatorów nie jest możliwe bez wcześniejszego określenia ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanki betonowej w układzie zmiennych czynników jej składu (rodzaju i składu cementu, wskaźnika W/C, obecności innych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych), metod i warunków wykonania robót (procedura mieszania i temperatura) i ich współdziałań. Wpływ ten powinien być określony w szerokim, wynikającym z uwarunkowań praktycznych zakresie zmienności ww. czynników oraz, w miarę możliwości, ujęty w postaci prostych modeli umożliwiających predykcję parametrów reologicznych mieszanki. Wielkość i charakter zmian parametrów reologicznych powinny być określone testem reometrycznym. Takiemu podejściu do problemu kształtowania urabialności superplastyfikatorami i jego rozwiązaniu poświęcone są kolejne rozdziały niniejszej pracy.

2. URABIALNOŚĆ MIESZANKI BETONOWEJ I JEJ KSZTAŁTOWANIE W UJĘCIU REOLOGICZNYM

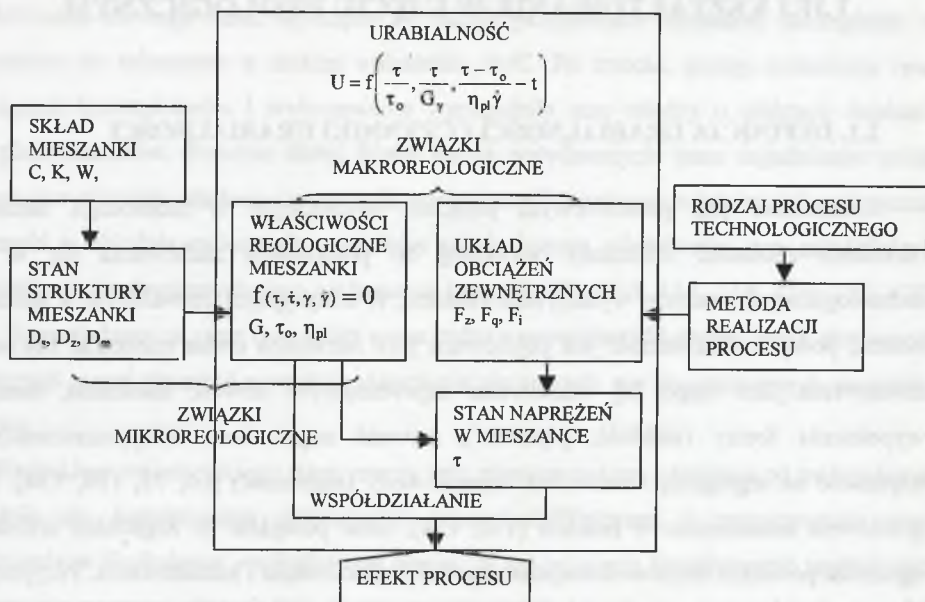
2.1. DEFINICJA URABIALNOŚCI I CZYNNIKI URABIALNOŚCI

Urabialność jest podstawowym pojęciem stosowanym w technologii betonu do określania zdolności mieszanki betonowej do pożądanego zachowania się w ciągu technologicznym procesów wykonywania betonu. W tradycyjnym, utrwalonym w technologii betonu, podejściu urabialność jest pojmowana jako samoistna cecha mieszanki betonowej i definiowana jako zespół jej właściwości zapewniających łatwość mieszania, transportu, wypełnienia formy (ciekłość, płynność), łatwość zagęszczania (zagęszczalność) oraz odporność na segregację i samoistny wyciek wody (stabilność) [60, 75, 104, 154]. Jak to gruntownie uzasadniono w pracach [152, 154], takie podejście do zagadnień urabialności ogranicza poważnie możliwość racjonalnego jej projektowania i kształtowania. Przyjmując za przesłankę wyjściową sformułowaną przez Powersa w [115] intencję wprowadzenia i stosowania terminu urabialność jako miernika oceny tego, jak dobrze dana mieszanka odpowiada zastosowanej, szczególnej metodzie produkcji i układania, w danych warunkach pracy oraz rozpatrując zagadnienia urabialności na gruncie reologii, Szwabowski w [154] sformułował fizyczny model urabialności (rys. 2.1) i na jego bazie zdefiniował urabialność. W opinii autora definicja ta najpełniej oddaje istotę urabialności. W niniejszej pracy problem kształtowania urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami rozpatrywano opierając się właśnie na tej definicji.

Według fizycznego modelu urabialności, o urabialności stanowią właściwości reologiczne mieszanki betonowej i przyłożony do niej układ obciążeń zewnętrznych odpowiadający metodzie i warunkom realizacji szczególnego procesu.¹ Urabialność należy więc definiować jako taki stan układu tych dwóch czynników, nazwanych czynnikami urabialności, w którym współprzyczyniają się one do osiągnięcia pożądanego efektu procesów betonowania. Im stopień współdziałania czynników urabialności jest większy, tym urabialność jest lepsza, a efektywność procesu większa. Brak takiego współdziałania oznacza

¹ Właściwości reologiczne mieszanki charakteryzują opór stawiany przez mieszankę odkształceniu i płynięciu. Układ obciążeń zewnętrznych wywołuje określony stan odkształcenia i ruchu mieszanki, zgodny z koncepcją realizacji procesu technologicznego i nie prowadzący do utraty stabilności mieszanki betonowej. Istniejąca liczba różnych metod technologicznych pozwala na wybór jednej z nich, czyli zastosowanie jakiegoś układu obciążeń będącego konsekwencją parametrów roboczych maszyny realizującej dany proces.

brak urabialności. Dla danego układu obciążeń zewnętrznych charakter i stopień tego współdziałania jest kwestią właściwości reologicznych mieszanki betonowej, określonych jej równaniem reologicznym i wielkościami jego parametrów - cech reologicznych mieszanki.



Rys. 2.1. Fizyczny model urabialności dla pojedynczego procesu wg [152]

Fig. 2.1. Physical model of workability for individual process after [152]

2.2. MODEL I RÓWNANIE REOLOGICZNE MIESZANKI BETONOWEJ

Z analizy zachowania się zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych pod obciążeniem, oraz z szeregu prac dotyczących reologii mieszanek na spoiwach cementowych wynika, że ich właściwości reologiczne mogą być wystarczająco dokładnie aproksymowane modelem reologicznym ciała Bingham [15, 17, 46, 49, 152, 154, 159, 160, 162, 174]. Model ten, co zostało potwierdzone szeregiem badań, jest także właściwy w odniesieniu do zawierających różne domieszki chemiczne i dodatki mineralne mieszanek betonowych betonów nowej generacji [35, 124, 160, 162, 46, 49, 152, 173]. W niniejszej pracy do opisu właściwości reologicznych zapraw i mieszanek betonowych również przyjęto model Bingham, jednak z modyfikacją uwzględniającą naprężenia normalne na powierzchni ścinania o postaci:

$$\tau = c + (\sigma - \sigma \times v_{pm}) \operatorname{tg} \varphi + \eta_{pl} \times \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

gdzie: c - spójność, [Pa];

σ - naprężenia normalne, [Pa];

v_{pm} - stosunek objętości porów do objętości mieszanki;

$\operatorname{tg}\varphi$ - współczynnik tarcia wewnętrznego.

W równaniu (2.1) wyrażenie $c + (\sigma - \sigma \times v_{pm}) \operatorname{tg}\varphi = \tau_0$ jest granicznym oporem ścinania (granica płynięcia) mieszanki, a $\sigma - \sigma \times v_{pm} = \sigma_{ef}$ jest naprężeniem efektywnym w szkielecie z ziaren kruszywa, zależnym od koncentracji objętościowej ziaren fazy stałej (kruszywa) i ilości fazy ciekłej (zaczynu) oraz gazowej (powietrza) w mieszance. Granica płynięcia określa wartość naprężeń stycznych, po przekroczeniu której następuje płynięcie mieszanki. Lepkość plastyczna określa prędkość płynięcia mieszanki pod obciążeniem. Ponieważ wystąpienie płynięcia warunkuje możliwość realizacji większości procesów technologicznych wykonywanych na mieszankach betonowych, parametrem o zasadniczym z punktu widzenia urabialności jest granica płynięcia. Znaczenie technologiczne lepkości plastycznej w przypadku mieszanek betonów zwykłych, o wysokim wskaźniku W/C jest mniejsze [49]. W przypadku mieszanek betonów nowej generacji, o niskich W/C i dużych dawkach superplastyfikatora, lepkość plastyczna decyduje o ich stabilności, a w przypadku betonów samozagęszczalnych również o ich zdolności do samoodpowietrzenia [153].

W zakresie niskich prędkości ścinania dla mieszanek na spoiwach cementowych, a szczególnie zaczynów, występują odchylenia od liniowego przebiegu zależności $\tau-\dot{\gamma}$. W związku z tym zaproponowano szereg bardziej złożonych modeli reologicznych, np. Hershela-Bulkleya czy Robertsona-Stiffa [76, 77, 154, 173], które niewątpliwie dokładniej niż zmodyfikowany model Bingham'a opisują zjawiska reologiczne zachodzące w mieszance przy niskich prędkościach ścinania. Wspólne dla tych modeli jest jednak występowanie więcej niż dwóch parametrów reologicznych charakteryzujących właściwości mieszanki, co utrudnia tak fizykalną interpretację jej właściwości, jak i praktyczne wykorzystanie tych modeli w zagadnieniach kształtowania urabialności. W tym świetle postulowane przez niektórych autorów [np. 77, 173] wprowadzanie takich modeli reologicznych w miejsce modelu Bingham'a nie jest, zdaniem autora, uzasadnione, tym bardziej że model Bingham'a jest już sprawdzony w praktyce jako odpowiednio dokładny do celów kształtowania urabialności mieszanek betonowych. Szersza dyskusja modeli reologicznych mieszanek na spoiwach cementowych wykracza poza zakres niniejszej pracy; zagadnienia te zostały dokładnie omówione w [15, 117, 152, 154, 159, 160, 174].

2.4. KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI

Z modelu urabialności wynika, że jej kształtowanie polega na odpowiednim, gwarantującym najlepsze współdziałanie ze względu na efekt danego procesu, dobraniu czynników urabialności (rys. 2.2). Ponieważ oba czynniki urabialności mają charakter zmiennych technologicznych, kształtowanie urabialności może się odbywać w następujący sposób: do danej metody technologicznej o danym układzie obciążeń zewnętrznych i warunków wykonania betonu dostosowuje się właściwości reologiczne mieszanki betonowej, lub do właściwości reologicznych mieszanki, wynikających z jej składu oraz warunków wykonania, dopasowuje się układ obciążeń i metodę technologiczną procesu. Ten drugi sposób, ze względu na określone wyposażenie technologiczne procesów, tzn. stosowane urządzenia i maszyny i ich parametry, stanowi możliwość kształtowania urabialności w przypadku nowych rozwiązań technologicznych procesów robót betonowych.

Kształtowanie urabialności sprowadza się więc do określenia, w oparciu o analizę wymagań dotyczących projektowanego betonu oraz przewidywanych metod i warunków jego realizacji, przedziału wymaganych parametrów reologicznych mieszanki betonowej, a następnie odpowiedniego do tych wymaganych parametrów dobrania rodzaju składników i zaprojektowania składu mieszanki betonowej. Wymagane parametry reologiczne mieszanki betonowej określa się na podstawie analizy fizycznej mechanizmu procesów betonowania. Właściwości reologiczne mieszanki betonowej kształtuje się zazwyczaj doświadczalnie, wykorzystując analityczne zależności wiążące właściwości reologiczne mieszanki ze zmiennymi jej składu i charakterystykami składników. Do pomiaru właściwości reologicznych należy stosować reometryczny test urabialności lub, w przypadku braku takiej możliwości, techniczne testy urabialności, których powiązanie korelacyjne z parametrami reologicznymi modelu Binghama jest możliwe (patrz rozdział 5). Należy jednak podkreślić, że szczególnie w przypadku betonów nowej generacji stosowanie tych testów nie jest wystarczająco skuteczne. Szersza prezentacja i dyskusja podstaw kształtowania urabialności w ujęciu reologicznym wykracza poza ramy niniejszej pracy; problem ten szczegółowo omówiono w pracach [152, 154].

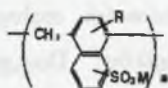
3. CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGICZNA SUPERPLASTYFIKATORÓW I EFEKTY ICH STOSOWANIA

3.1. DEFINICJA I KLASYFIKACJA SUPERPLASTYFIKATORÓW

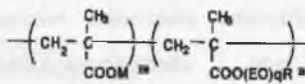
Na podstawie przedstawionego w rozdziale 2 fizykalnego modelu urabialności można zdefiniować superplastyfikatory jako domieszki, których podstawowym efektem działania jest taka modyfikacja właściwości reologicznych mieszanki betonowej, aby przy określonej metodzie technologicznej realizacji procesu uzyskać urabialność pozwalającą na wykonanie betonu o wymaganej wytrzymałości i trwałości.¹

Superplastyfikatory tradycyjnie klasyfikuje się ze względu na ich skład chemiczny, wyróżniając następujące podstawowe ich rodzaje [23, 122]:

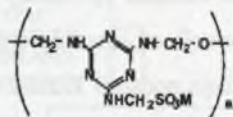
- ❖ sole sulfonowanych naftalenowo-formaldehadowych polimerów (SNF);
- ❖ sole sulfonowanych melaminowo-formaldehadowych polimerów (SMF);
- ❖ polimery karboksylowe (polimery i kopolimery karboksylowych kwasów akrylowych (PC) oraz polimery usieciowane (CLPC));
- ❖ polieter (PE);



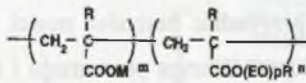
Polimer naftalenowo-formaldehadowy SNF



Polimer karboksylowy PC



Polimer melaminowo-formaldehadowy SMF



Polieter PE

Rys. 3.1. Budowa chemiczna superplastyfikatorów wg [54]

Fig. 3.1. Chemical structure of superplasticizers after [54]

¹ Według PN EN 934-2:1997 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Domieszki do betonu. Definicje i wymagania.” superplastyfikatorem jest domieszka powodująca redukcję ilości wody o 12% lub więcej przy zachowaniu stałej konsystencji mieszanki betonowej. Taka definicja superplastyfikatorów spełnia jednak tylko rolę klasyfikacyjną, nie określając jednoznacznie podstawowego efektu ich działania, jakim jest zmiana właściwości reologicznych mieszanki betonowej oraz operuje pojęciami konsystencji i ciekłości, za pomocą których, jak wykazano w [154], nie można jednoznacznie identyfikować urabialności.

- ❖ superplastyfikatory chemicznie reaktywne (CRSP);
- ❖ modyfikowane lignosulfoniany (ML);
- ❖ inne substancje (o niezbadanych szerzej właściwościach i charakterystykach).

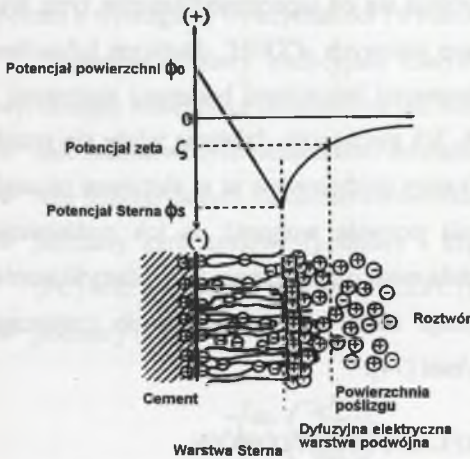
Obecnie najczęściej stosuje się superplastyfikatory typu SNF, PC oraz najnowsze z nich typu PE. Znaczenie superplastyfikatorów typu ML oraz CLSP jest marginalne, a szersze praktyczne ich stosowanie słabo udokumentowane [43, 123]. Przykładowe wzory strukturalne najpowszechniej stosowanych superplastyfikatorów przedstawiono na rys. 3.1. Polimery superplastyfikatorów SNF i SMF mają postać długich łańcuchów, często z dodatkowymi bocznymi grupami funkcyjnymi, głównie $-\text{SO}_3^-$ i rzadziej karboksylowymi $-\text{COOH}$. Superplastyfikatory tych typów adsorbują na ziarnach cementu za pośrednictwem długich łańcuchów głównych, a boczne grupy funkcyjne wzmacniają siły elektrostatycznego odpychania. Superplastyfikatory typu PC i PE różnią się od superplastyfikatorów typu SNF i SMF posiadaniem znacznie mniejszej ilości grup jonowych $-\text{COOH}$, dłuższym łańcuchem głównym oraz przestrzenną strukturą z rozbudowanymi łańcuchami bocznymi złożonymi z grup karboksylowych, etylenowych i eterowych. Ich mechanizm działania wiąże się przede wszystkim z efektem sterycznym. Superplastyfikatory produkowane są w złożonym procesie polimeryzacji, a obecny stopień jego poznania pozwala wpływać na ich podstawowe właściwości: masę i budowę cząsteczkową. Średnia masa cząsteczkowa superplastyfikatorów zwykle nie przekracza 10 000 g/mol i obejmuje masy od monomerów do cząsteczek polimerowych o masie cząsteczkowej 100 000 g/mol [74].

3.2. MECHANIZM DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW

Cement po dodaniu wody ma tendencję do koagulacji, tworząc duże i nieregularne aglomeraty. Efekt ten jest wynikiem sił van der Waalsa, sił elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy ziarnami cementu oraz chemicznej interakcji pomiędzy hydratyzującymi cząstkami [166, 167]. W aglomeratach zamknięta zostaje woda – nie jest ona tym samym dostępna do natychmiastowej hydratacji oraz nie wywołuje zwilżenia ziaren cementu. W celu zapobieżenia aglomeracji konieczne jest więc utrzymywanie ziaren cementu w odległości większej niż zasięg sił van der Waalsa. W klasycznej technologii betonu sposobem na rozbicie aglomeratów i zapewnienie wymaganych właściwości reologicznych mieszanki było zwiększenie ilości wody, co – jak wiadomo – niekorzystnie wpływa na właściwości betonu. Zastosowanie plastyfikatorów, a przede wszystkim superplastyfikatorów, pozwoliło na uzyskanieżądanego stopnia dyspersji cementu i wymaganych właściwości reologicznych

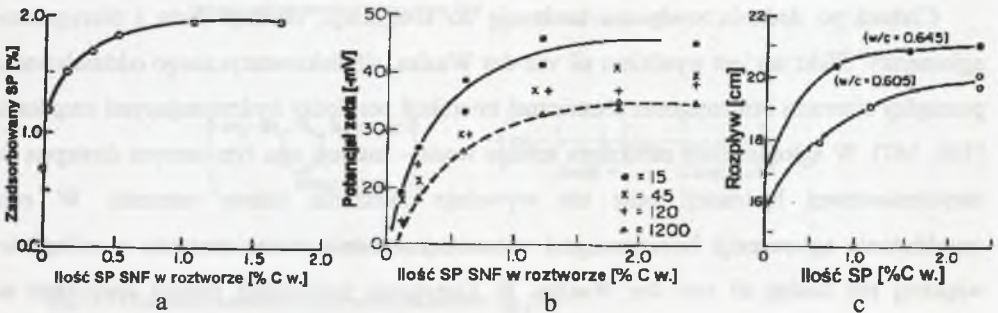
mieszanki betonowej bez zwiększenia ilości wody. Domieszki te bowiem modyfikując siły występujące pomiędzy ziarnami cementu powodują dyspersję dużych aglomeratów na mniejsze, uwalniając zamkniętą w nich wodę oraz zapobiegając ich ponownej koagulacji.

Efekt dyspergujący superplastyfikatorów SNF i SMF od początku ich stosowania łącono z ich adsorpcją i tworzeniem na cząstkach cementu ujemnego elektrostatycznego ładunku, określonego przez potencjał elektrokinetyczny lub potencjał zeta [10, 29, 30, 126, 127]. Zaadsorbowane na powierzchni ziaren cementu i hydratów polimery SNF lub SMF niosące jonowe grupy SO_3^- i COO^- istotnie zmieniają ich właściwości powierzchniowe nadając im jednoimienny ładunek.² W wyniku tego zwiększa się potencjał zeta powodując odpychanie pomiędzy sąsiadującymi ziarnami, a zaczyn upłynnia się i stabilizuje siłami elektrostatycznego odpychania (rys. 3.2). Typowe związki adsorpcji superplastyfikatora



Rys. 3.2. Schemat generowania ładunku jednoimiennego przez adsorbujący superplastyfikator na powierzchni ziaren cementu wg [169]

Fig. 3.2. Scheme of generation of mono-charge layer on cement surface by adsorbed superplasticizer after [169]



Rys. 3.3. Związki stopnia adsorpcji (a), potencjału zeta (b) i stopnia upłynnienia zaprawy z cementu portlandzkiego Type I (c) ze wzrostem koncentracji domieszki typu SNF wg [30]

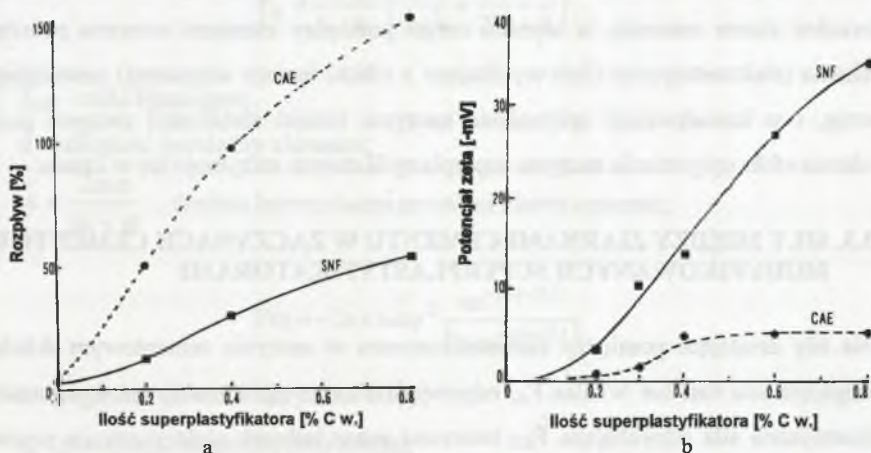
Fig. 3.3. Relationships between adsorption rate (a), zeta potential (b) and Type I cement mortar flow rate (c) and SNF superplasticizer concentration after [30]

² Z silnie spolaryzowanymi fazami hydratów mogą również współdziałać domieszki organiczne ze spolaryzowanymi grupami funkcjonalnymi OH – w tym wypadku poprzez siły elektrostatyczne oraz wiązania wodorowe [74].

na powierzchni ziaren cementu pokrytych produktami hydratacji z potencjałem zeta oraz stopniem rozplywu zaczynu przedstawiono na rys. 3.3.

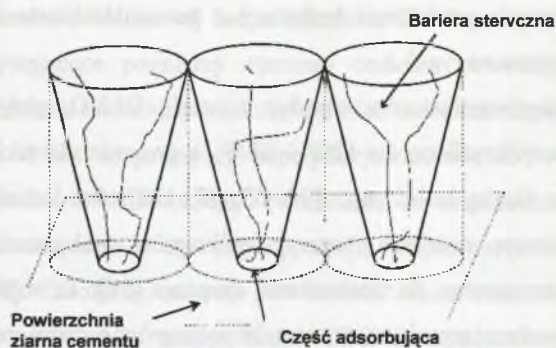
Taki mechanizm działania superplastyfikatorów, zgodny z teorią DLVO, przyjęto powszechnie do opisu działania superplastyfikatorów SNF i SMF, a poprawność takiego ujęcia została potwierdzona znaczącą liczbą badań, np.: [24, 63, 97, 122]. Już jednak w pierwszych pracach nad mechanizmem działania superplastyfikatorów wskazano na możliwość istotnego wkładu efektu sterycznego do mechanizmu dyspersji [16]. Te sugestie zostały potwierdzone badaniami [8] wskazującymi, że stosowanie polimerów o dużej masie cząsteczkowej powoduje powstawanie dodatkowych sił odpychających, powodujących lepszą dyspersję, niż wskazywałaby na to wielkość potencjału zeta, a polimery o małej masie cząsteczkowej zazwyczaj wykazują słabsze działanie upłynniające oraz niższą zdolność redukcji wody. Upłynnienie zaczynu cementowego powinno więc być rozpatrywane jako efekt zarówno sił elektrostatycznych, jak i sterycznych, a relatywna ważność tych sił jest zależna od masy cząsteczkowej polimeru - wnioski te jednak nie zostały w [8] zweryfikowane doświadczalnie.

Wraz z wprowadzeniem superplastyfikatorów PC, a następnie PE okazało się szybko, że ich upłynniającego działania nie można wyjaśnić za pomocą teorii DLVO [23, 158, 166, 167]. Przedstawione na rys. 3.4 zależności pomiędzy rozplywem zaczynu a potencjałem zeta wskazują na zdecydowanie większą efektywność działania superplastyfikatora PC niż SNF, pomimo że potencjał zeta ziaren cementu w obecności superplastyfikatora PC jest wyraźnie mniejszy [23]. Taki efekt dla superplastyfikatorów PC i PE został potwierdzony szeregiem



Rys. 3.4. Wpływ dawki superplastyfikatorów typu PC (CAE) i SNF na rozplyw (a) i potencjał zeta zaczynów cementowych (b) wg [23]

Fig. 3.4. Influence of PC (CAE) and SNF superplasticizer on cement paste flow (a) and cement paste zeta potential (b) after [23]



Rys. 3.5. Schemat adsorpcji i wytwarzania bariery sterycznej przez superplastyfikatory PC i PE wg [72]

Fig. 3.5. Scheme of adsorption and steric barrier generation of PC and PE superplasticizers after [72]

innych badań, np. [72, 129, 132, 166]. Polimery superplastyfikatorów PC i PE charakteryzują się znacznie mniejszą ilością grup jonowych niż polimery SNF i SMF, a potencjał zeta przez nie generowany z reguły nie przekracza -10 mV (przy $-30 \div -40$ mV dla SNF i SMF). W związku z tym silna dyspersja ziaren cementu i upłynnienie zaczynu w wyniku stosowania superplastyfikatorów PC i PE nie może być konsekwencją samych sił elektrostatycznego odpychania. Mechanizm dyspersji wywołanej superplastyfikatorami PC i PE wiąże się więc przede wszystkim z efektem sterycznym. Polimery PE i PC adsorbowane na powierzchni ziaren cementu tworzą przestrzenną przeszkodę rozbijając istniejące i utrudniając ponowne tworzenie się aglomeratów cementu. Schemat adsorpcji superplastyfikatorów PC i PE ilustrujący mechanizm wytwarzania przeszkody przestrzennej (bariery sterycznej) wg [72] przedstawia rys. 3.5.

Uogólniając, mechanizm działania superplastyfikatorów polega na ich adsorpcji na powierzchni ziaren cementu, w wyniku czego pomiędzy ziarnami cementu powstają siły odpychania (elektrostatyczne i/lub wynikające z efektu bariery sterycznej) powodujące jego dyspersję, i w konsekwencji upłynnienie zaczynu. Dzięki stabilizacji zaczynu przez siły odpychania efekt upłynnienia zaczynu superplastyfikatorem utrzymuje się w czasie.

3.3. SIŁY MIĘDZY ZIARNAMI CEMENTU W ZACZYNACH CEMENTOWYCH MODYFIKOWANYCH SUPERPLASTYFIKATORAMI

Na siły działające pomiędzy ziarnami cementu w zaczynie cementowym składają się: przyciągająca siła van der Waalsa F_A , odpowiedzialna za aglomerację ziaren cementu, oraz elektrostatyczna siła odpychająca F_{RE} tworzona przez ładunek elektryczny na powierzchni ziaren [166, 167]. Dodanie superplastyfikatora do zaczynu cementowego powoduje zwiększenie elektrostatycznych sił odpychania F_{RE} oraz powstanie sterycznej siły odpychającej F_{RS} . Oprócz tego pewien udział w upłynnieniu mogą mieć inne siły R , związane

z następującymi efektami wywołanymi przez niezaadsorbowane polimery domieszki [41, 158]:

- ❖ efekt odpychania objętościowego - nieadsorbowalne polimery o masie do 10 000 g/mol lokując się między ziarnami cementu zwiększają jego dyspersję i utrudniają ponowną koagulację;
- ❖ efekt przyciągania - polimery o masie powyżej 100 000 g/mol są zbyt duże, aby zmieścić się pomiędzy ziarnami cementu, w związku z tym otaczają je powodując koagulację i ograniczając segregację;
- ❖ efekt Toma - długie polimery liniowe układają się wzdłuż kierunku przepływu mieszanki betonowej zmniejszając opór tarcia;
- ❖ efekt smarny (tribology effect) - nieadsorbowalne cząstki polimeru o małej masie cząsteczkowej poprzez właściwości smarne redukują opór tarciaowy pomiędzy ziarnami cementu.

Tak więc siła F działająca pomiędzy ziarnami cementu w obecności superplastyfikatorów przedstawia się następująco:

$$F = F_A + F_{RE} + F_{RS} + R \quad (3.1)$$

Podstawowe zależności pozwalające na obliczenie sił działających pomiędzy ziarnami cementu przedstawiono w pracach [41, 130, 166, 167]. Według [41] równania pozwalające na wyliczenie sił F_A , F_{RE} , oraz F_{RS} działających między ziarnami cementu o średnicy a_1 i a_k przyjmują postać:

$$F_A = -\frac{A_{(d)}}{6} \left(\frac{-\bar{a}}{2d^2} + \frac{-1}{2\bar{a}} + \frac{1}{d} \right) \quad (3.2)$$

gdzie: $A_{(d)}$ - stała Hamakera;

d - odległość pomiędzy ziarnami;

$\bar{a} = \frac{2a_ka_1}{a_k + a_1}$ - średnia harmoniczna promieni ziaren cementu;

$$F_{RE} = -2\pi \epsilon \epsilon_0 a \psi^2 \frac{ke^{-k(d-2L)}}{(1+e^{-k(d-2L)})} \quad (3.3)$$

gdzie: ϵ - względna stała dielektryczna wody;

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni;

ψ - potencjał elektrostatyczny;

L - grubość zaadsorbowanej warstwy;

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2e^2 z_+^2 n_+^b}} - \text{promień atmosfery jonowej (k - stała Boltzmana, T - temperatura, e - nabój elektronu, z - wartościowość symetrycznego elektrolitu, n}^b \text{ - gęstość jonowa elektrolitu);}$$

$$F_{RS} = a \frac{6\pi kT}{s^2} \left[\left(\frac{2L}{h} \right)^{5/3} - 1 \right] \quad (3.4)$$

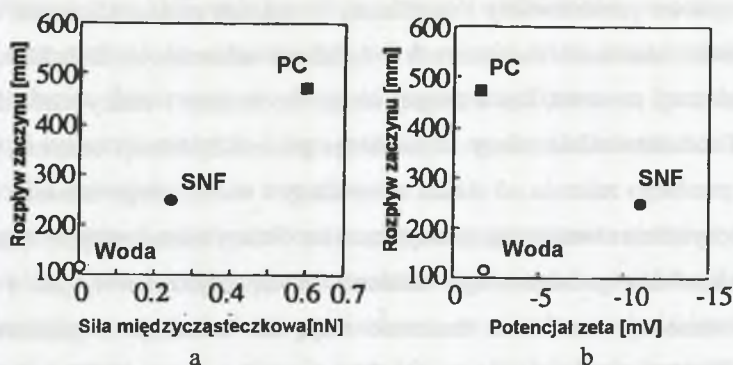
gdzie: s - odległość między środkami ciężkości sąsiadujących cząstek zaadsorbowanych polimerów.

Jak widać z powyższych wzorów, teoretyczne wyliczenie sił działających pomiędzy ziarnami cementu, a tym samym matematyczne modelowanie mechanizmu działania superplastyfikatora, wymaga doświadczalnego określenia szeregu parametrów opisujących złożony układ, jakim jest hydratyzujący cement w obecności superplastyfikatora (np. stałej Hamakera dla hydratyzującego cementu w obecności superplastyfikatora, grubości adsorbowanej warstwy domieszki, rozkładu ładunku na powierzchni, odległości między środkami ciężkości sąsiadujących cząstek zaadsorbowanych polimerów). Stwarza to w chwili obecnej bardzo poważny problem, zarówno interpretacyjny, jak i metrologiczny, a każda próba uproszczenia może prowadzić do znaczących przekłamań. Bez wątpienia jednak zależności te pozwalają na pełniejsze zrozumienie mechanizmu działania superplastyfikatora i stanowią znaczącą pomoc przy projektowaniu nowych domieszek. Ich przydatność praktyczna do zagadnień kształtowania urabialności jest jednak obecnie minimalna i nie należy sądzić, że sytuacja ta ulegnie zmianie w dającej się przewidzieć przyszłości.

Przeprowadzono również szereg badań doświadczalnych mających na celu oszacowanie wielkości i wkładu sił działających pomiędzy ziarnami cementu w efekt dyspersji [58, 167]. Na rys. 3.6 i 3.7 przedstawiono zależności pomiędzy siłami działającymi pomiędzy wypolerowanymi powierzchniami klinkieru cementowego zanurzonego w 10% roztworze wodnym superplastyfikatora a upłynnieniem zaczynu cementowego określone w [167].³

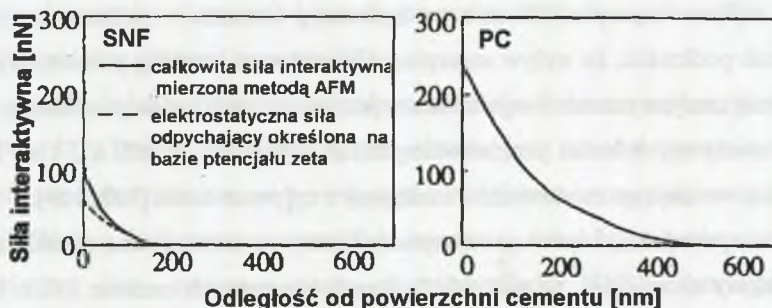
Zależności te wykazują, że siła działająca pomiędzy powierzchniami jest, niezależnie od rodzaju domieszki i od tego czy domieszka została dodana czy nie, liniowo skorelowana ze stopniem upłynnienia, zaś stopień upłynnienia wzrasta wraz ze wzrostem siły działającej między powierzchniami. Jednocześnie w przypadku domieszki typu PC potencjał zeta nie koreluje ze stopniem upłynnienia. Potwierdza to, że inne siły niż siła elektrostatycznego odpychania (potencjał zeta) powodują dyspersję ziaren cementu, a konkretnie w tym

³ Metodyka pomiaru i jej dyskusja jest przedstawiona szczegółowo w [166, 167].



Rys. 3.6. Związki pomiędzy rozplywem zaczynu cementowego a siłą międzycząsteczkową (a) i potencjałem zeta (b) wg [167]

Fig. 3.6. Relationship between cement paste flow and interactive force (a) and zeta potential (b) acc. [167]



Rys. 3.7. Wkład sił elektrostatycznych w całkowitą siłę odpychającą pomiędzy ziarnami cementu wg [167]

Fig. 3.7. The rate of contribution of electrostatic repulsive force to total repulsive force according [167]

przypadku zaczynu cementowego. Na rys. 3.7 przedstawiono zależność pomiędzy skorygowaną siłą działającą pomiędzy ziarnami cementu a odległością między tymi ziarnami. Na rysunkach tych przedstawiono również obliczeniową wartość siły odpychania elektrostatycznego. Siły odpychania pochodzenia sterycznego dominują w przypadku bardzo dużej siły odpychającej działającej pomiędzy ziarnami cementu w zaczynie zawierającym PC. Jednocześnie w zaczynie zawierającym SNF siły te działają tylko w bliskim sąsiedztwie ziaren cementu zanikając w odległości 90 nm od ziarna cementu. Ich wkład w całkowitą siłę odpychającą nie przekracza 30%.

3.4. WPLYW SUPERPLASTYFIKATORÓW NA PROCES HYDRATACJI CEMENTU

Kontakt cementu z wodą wywołuje serię reakcji chemicznych prowadzących do otrzymania szeregu produktów hydratacji tworzących, dzięki różnym wiązaniom, stabilną i gęstą matrycę. Mechanizm procesu hydratacji cementu był przedmiotem licznych badań i

został szczegółowo przedstawiony i uogólniony w pracach monograficznych, np. [76, 122, 161]. Obecność domieszek chemicznych i dodatków mineralnych dodatkowo komplikuje przebieg hydratacji cementu, zaś z drugiej strony mechanizm i efektywność działania tych domieszek i dodatków silnie zależy od przebiegu procesu hydratacji cementu, a dokładniej, zmian jego przebiegu zależnie od składu mineralnego i chemicznego cementu. Stwierdzenie to dotyczy oczywiście również superplastyfikatorów. Należy zaznaczyć przy tym, że z punktu widzenia tak efektu podstawowego działania superplastyfikatorów, jak i urabialności mieszanki betonowej, zasadnicze znaczenie mają ich interakcje z procesem hydratacji cementu zachodzące w okresie pierwszych 90 minut od zmieszania składników, a więc w czasie obejmującym okres przedindukcyjny i początek okresu indukcji procesu hydratacji cementu. W niniejszej pracy pominięto więc, jako wykraczającą poza jej zakres, analizę możliwego wpływu superplastyfikatora na hydratację cementu w późniejszych okresach. Należy jednak podkreślić, że wpływ superplastyfikatorów na przebieg procesu twardnienia i mikrostrukturę zaczynu cementowego uważany jest przez część badaczy za istotny i stanowi przedmiot intensywnych badań przedstawionych np. w [21, 52, 55, 63, 67, 134, 165, 184]. Natomiast inni uważają go za niewielki i zanikający z upływem czasu [168, 169].

W okresie preindukcji i indukcji superplastyfikatory są adsorbowane, niezależnie od ich składu i budowy chemicznej, na wszystkich fazach mineralnych cementu [103, 112, 168]. Wykazują przy tym preferencję do adsorpcji na C_3A , najbardziej reaktywnej w tym okresie fazie mineralnej cementu, oraz na produktach jej hydratacji [103, 112, 168]. Dodanie superplastyfikatorów zwykle istotnie obniża ilość ciepła wydzielonego w początkowym okresie hydratacji cementu [122]. Wskazuje na to spowolnienie procesu hydratacji cementu w ich obecności. Opóźnienie reakcji hydratacji w wyniku dodania superplastyfikatora SNF w pracy [18] wyjaśniono w następujący sposób. Jony SO_4^{2-} reagując w pierwszym okresie hydratacji preferencyjnie z fazami glinianowymi hamują proces ich hydratacji; superplastyfikatory SNF zawierające grupy sulfonowe $-SO_3^-$ także ściśle współdziałają z fazami glinianowymi, wywołując ten sam efekt. Konkurencja grup $-SO_3^-$ z jonami SO_4^{2-} prowadzi również do innych efektów. Po pierwsze, przy niskiej koncentracji jonów SO_4^{2-} następuje zwiększona adsorpcja superplastyfikatorów SNF i szybsza utrata upłynnienia. Efekt ten, dotyczący również superplastyfikatorów SMF, jest ściśle związany z ilością rozpuszczalnych alkaliów w cemencie i został dokładniej przedstawiony w rozdziale 3.7.1. Po drugie, ponieważ jony SO_4^{2-} reagują z fazami glinianowymi tworząc ettringit, może zachodzić równoległa reakcja faz glinianowych z grupami $-SO_3^-$, w wyniku której zmienia się morfologia i skład produktów hydratacji - kryształy ettringitu formowane w obecności

superplastyfikatora typu SNF mają kształt regularnych wielościanów, w przeciwieństwie do kryształów formowanych w cemencie bez tej domieszki, które mają kształt igieł [168]. Kryształy ettringitu formowane w obecności superplastyfikatora są przy tym mniejsze. Tempo reakcji tworzenia ettringitu i jego morfologia są również zależne od ilości alkaliów oraz morfologii i zawartości C_3A w cemencie.

Efektów powyższych nie stwierdzono w przypadku stosowania superplastyfikatorów PC i PE. Wprawdzie również zmniejszają one znacząco ilość ciepła wydzielonego w pierwszym okresie hydratacji cementu, jednak nie potwierdzono, że wchodzi one w jakiegokolwiek reakcje ze składnikami cementu oraz że wpływają na morfologię produktów hydratacji [168]. Jedynie przy dużej ilości jonów SO_4^{2-} stopień adsorpcji tych superplastyfikatorów jest mniejszy [186, 187]. Zmniejszenia ilości wydzielonego ciepła należy upatrywać więc w blokowaniu przez nie dostępu do centrów aktywnych i znaczącym zwiększeniu, w wyniku efektu sterycznego, odległości pomiędzy ziarnami cementu [64].

W okresie indukcji zachodzi stopniowa redukcja ilości superplastyfikatora w fazie ciekłej [40, 81]. Proces hydratacji w tym okresie jest również wyraźnie spowolniony obecnością superplastyfikatora, na co wskazuje wolniejsze tworzenie się nowych produktów hydratacji. Według [40] stwarza warunki do powstania nowych, „organiczno-mineralnych” faz. Takie też fazy, tworzone przez superplastyfikator SNF z ettringitem, zostały zaobserwowane doświadczalnie m. in. w [40, 81]. Według [93] właśnie wolny przebieg reakcji cementów o niskiej reaktywności (o niskiej zawartości C_3A i alkaliów) szczególnie sprzyja tworzeniu się tych faz, a zużywanie się superplastyfikatora w tych reakcjach wpływa na szybszą utratę upłynnienia. W przypadku cementów o dużej reaktywności superplastyfikator jest adsorbowany w krótkim czasie, dzięki czemu nie występują warunki do powstawania hydratów organiczno – mineralnych. Ponadto superplastyfikatory SNF i SMF ograniczają dostęp do C_3A jonom SO_4^{2-} , co może prowadzić do tworzenia się monosiarczanu AF_m w miejsce ettringitu AF_t i zwiększenia ryzyka degradacji betonu wtórnym ettringitem [74]. Wpływ superplastyfikatorów PC i PE na hydratację cementu w okresie indukcji, tak jak w okresie przedindukcyjnym, sprowadza się głównie do hamowania wzrostu hydratów.

Podsumowując, wpływ superplastyfikatorów na przebieg procesu hydratacji cementu, podobnie jak i wpływ procesów hydratacji na efekty działania superplastyfikatora, jest istotny. Podstawowe mechanizmy współdziałania cementu i superplastyfikatora wiążą się jednak przede wszystkim z adsorpcją superplastyfikatora w najbardziej reaktywnych miejscach cementu i ich blokowaniem, blokowaniem zarodnikowania i hamowaniem wzrostu

hydratów oraz zamykaniem cząsteczek superplastyfikatora narastającymi produktami hydratacji [64]. Obserwowane przez wielu badaczy zmiany morfologii produktów hydratacji wydają się mieć źródło przede wszystkim w zmianach wskaźnika W/C oraz stopnia dyspersji zaczynu cementowego bez i z dodatkiem superplastyfikatora. Bezpośredni udział superplastyfikatorów w reakcjach hydratacji i przy tworzeniu nowych hydratów jest niewielki. Został on potwierdzony jedynie w przypadku superplastyfikatorów z grupami sulfonowymi. W obecności superplastyfikatorów SNF stwierdzono powstawanie nowych faz organiczno-mineralnych, jednak ich natura i wpływ na właściwości zaczynu nie zostały jeszcze określone. Ważniejsza z punktu widzenia kompatybilności superplastyfikatora i cementu jest, opisana powyżej, konkurencja grup sulfonowych z jonami siarczanowymi reagującymi z fazami glinianowymi. Konkurencja ta istotnie wpływa na współdziałanie superplastyfikatorów SNF i SMF z cementem. Jednak pomimo ogólnego poznania jej mechanizmu, ze względu na złożony charakter procesu hydratacji cementu, jej ilościowy wpływ na kompatybilność cementu i superplastyfikatora jest a priori trudny do ustalenia. Prowadzone przez Mikanowica i innych [93] badania kinetyki procesu hydratacji cementu stanowią dopiero pierwszy krok w kierunku ilościowej identyfikacji konsekwencji konkurencji grup sulfonowych z jonami siarczanowymi. W przypadku superplastyfikatorów PC i PE, nie zawierających grup sulfonowych, nie stwierdzono ich bezpośredniego udziału w procesie hydratacji [100]. Natomiast przy dużej koncentracji jonów SO_4^{2-} w roztworze (co się łączy z dużą ilością alkaliów) jony SO_4^{2-} , konkurując z superplastyfikatorem adsorbującym na ziarnach cementu w dodatnio naładowanych centrach adsorpcji, zmniejszają stopień adsorpcji superplastyfikatora i efekt upłynnienia.

3.5. CEL STOSOWANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW

Celem stosowania superplastyfikatorów jest taka modyfikacja właściwości reologicznych mieszanek betonowej, aby przy danej metodzie technologicznej realizacji procesu (określonym układzie obciążeń zewnętrznych) uzyskać urabialność, pozwalającą na uzyskanie optymalnego efektu procesu. Takie, na bazie fizycznej definicji urabialności, określenie celu stosowania superplastyfikatorów odnosi się bezpośrednio do efektu podstawowego ich działania, wskazuje na ich podstawową rolę w kształtowaniu urabialności i jednocześnie obejmuje wszelkie konsekwencje ich stosowania.

W literaturze technicznej cel stosowania superplastyfikatorów określa się w odmienny sposób poprzez wyróżnienie efektów ich działania na właściwości mieszanki betonowej i betonu. Na przykład, według [23, 104, 122] celem stosowania superplastyfikatorów jest:

- ❖ poprawa wytrzymałości i trwałości betonu poprzez zmniejszenie ilości wody w mieszance betonowej przy zachowaniu założonej jej urabialności;
- ❖ poprawa urabialności mieszanki betonowej bez zmiany zawartości wody i w konsekwencji ułatwienie procesu wykonywania betonu;
- ❖ oszczędność cementu oraz zmniejszenie skurczu i obciążeń termicznych dzięki zredukowaniu ilości zaczynu cementowego w mieszance betonowej przy zachowaniu założonej urabialności i wytrzymałości.

Takie rozróżnienie celów stosowania superplastyfikatorów w świetle wcześniej podanej, fizycznej definicji superplastyfikatorów jest, zdaniem autora, niepotrzebne. Zarówno cel pierwszy, jak i trzeci sprowadzają się do poprawy urabialności określonej, zmodyfikowanej (o mniejszej ilości wody lub mniejszej ilości cementu) mieszanki betonowej, nie różnią się więc w istocie od celu drugiego. Założenie trzech różnych celów stosowania superplastyfikatorów wywołuje przy tym dwoistość pojmowania ich roli - jako domieszek poprawiających urabialność lub jako domieszek zmniejszających ilość wody lub ilość zaczynu w mieszance betonowej - co w konsekwencji komplikuje kompleksowe podejście do kształtowania urabialności za ich pomocą. Należy również podkreślić, że twierdzenie o możliwości uzyskania, dzięki stosowaniu superplastyfikatorów, istotnego zmniejszenia ilości wody lub zaczynu w mieszance bez zmian urabialności jest błędne i wynika ze stosowania do pomiaru właściwości reologicznych technicznych testów urabialności. Wykazano szeregiem badań, że przy określonym opadzie stożka lub rozplýwie mieszanka o niższym stosunku W/C i większej dawce superplastyfikatora, w wyniku większej lepkości plastycznej, charakteryzuje się znacząco wyższym oporem płýnięcia [35, 36, 45, 49, 121, 173].

3.6. EFEKTYWNOŚĆ DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW

3.6.1. Efekt podstawowy działania superplastyfikatorów

Efektywność oddziaływania dodatków mineralnych i domieszek chemicznych definiuje się jako kryterium i charakterystykę jakości ich działania ze względu na funkcję i związany z nią podstawowy efekt oddziaływania. Efekt podstawowy jest tutaj rozumiany jako efekt oddziaływania dodatku lub domieszki odpowiadający ich funkcji i będący bezpośrednią konsekwencją mechanizmu fizycznego ich działania. W przypadku superplastyfikatorów

efektem podstawowym działania jest, jak to już stwierdzono wcześniej, modyfikacja właściwości reologicznych mieszanki pozwalająca na uzyskanie pożądanej urabialności. Wszystkie inne efekty wynikające ze stosowania superplastyfikatorów, a dotyczące tak właściwości mieszanki, jak i betonu, są efektami wtórnymi lub drugorzędnymi. Najważniejsze z nich omówiono w rozdziale 3.7.

3.6.2. Efektywność techniczna i ekonomiczna superplastyfikatorów

Efektywność oddziaływania superplastyfikatorów należy rozpatrywać w aspekcie technicznym i ekonomicznym [2, 74, 104, 145]. Efektywność techniczną wyznacza się jako iloraz wymaganego efektu podstawowego i minimalnej dawki superplastyfikatora koniecznej do jego wywołania. Efektywność ekonomiczną wyznacza się jako koszt jednostki efektu podstawowego modyfikacji mieszanki betonowej. Należy tu zwrócić uwagę, że zagadnienie efektywności ekonomicznej superplastyfikatorów nie sprowadza się tylko do kosztu samej domieszki. Równie ważne są inne aspekty ich stosowania: dostępność, łatwość w transporcie i składowaniu, prostota procedury dozowania, kompatybilność z innymi domieszkami, zminimalizowany negatywny wpływ przedozowania czy brak szkodliwego wpływu na środowisko zewnętrzne. W niniejszej pracy skoncentrowano się na zagadnieniach doboru superplastyfikatorów ze względu na ich efektywność techniczną, w praktyce jednak równie istotna jest ich efektywność ekonomiczna. Spełnienie obu warunków efektywności oznacza bowiem uzyskanie zamierzonego efektu modyfikacji najmniejszym kosztem i prowadzi do wyboru optymalnego w danych warunkach superplastyfikatora.

3.6.3. Warunki efektywnego stosowania superplastyfikatorów

Warunkami efektywnego stosowania superplastyfikatorów są:

- ❖ prawidłowe zaprojektowanie składu modyfikowanego betonu;
- ❖ prawidłowa technologia wykonania betonu;
- ❖ pełne rozpoznanie związków efektów modyfikacji właściwości reologicznych mieszanki superplastyfikatorem z właściwościami składników i składem betonu oraz warunkami technologicznymi jego wykonania.

Spełnienie dwóch pierwszych warunków nie stanowi obecnie problemu, jednak ich pomijanie może być przyczyną wystąpienia negatywnych efektów stosowania domieszek, np. segregacji. Nigdy też nie należy oczekiwać, że stosowanie superplastyfikatorów przyniesie pożądane efekty w przypadku betonu źle zaprojektowanego - żadna domieszka, nie tylko superplastyfikator, nie zmieni betonu złego w dobry. Spełnienie warunku trzeciego

stanowi obecnie jedno z najważniejszych zagadnień badawczych technologii betonu. Pełne rozpoznanie efektów modyfikacji superplastyfikatorem właściwości reologicznych mieszanki w różnych warunkach technologicznych i otoczenia ma decydujące znaczenie z punktu widzenia racjonalnego i skutecznego kształtowania urabialności, a w konsekwencji stanowi o możliwości powszechnego stosowania betonów nowych generacji.

3.6.4. Czynniki efektywności superplastyfikatora

Jak wynika z dotychczas przeprowadzonych badań, efektywność superplastyfikatorów zależy od bardzo wielu czynników oraz ich współdziałań [74, 122]. Biorąc pod uwagę właściwości składników betonu, zależy ona od:

- ❖ składu chemicznego, masy i struktury molekularnej cząsteczki superplastyfikatora;
- ❖ koncentracji substancji aktywnej superplastyfikatora w produkcie handlowym;
- ❖ rodzaju, składu chemicznego i mineralnego, stopnia przemiału cementu;
- ❖ rodzaju i właściwości innych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych w mieszance.

Biorąc pod uwagę skład betonu, zależy ona od:

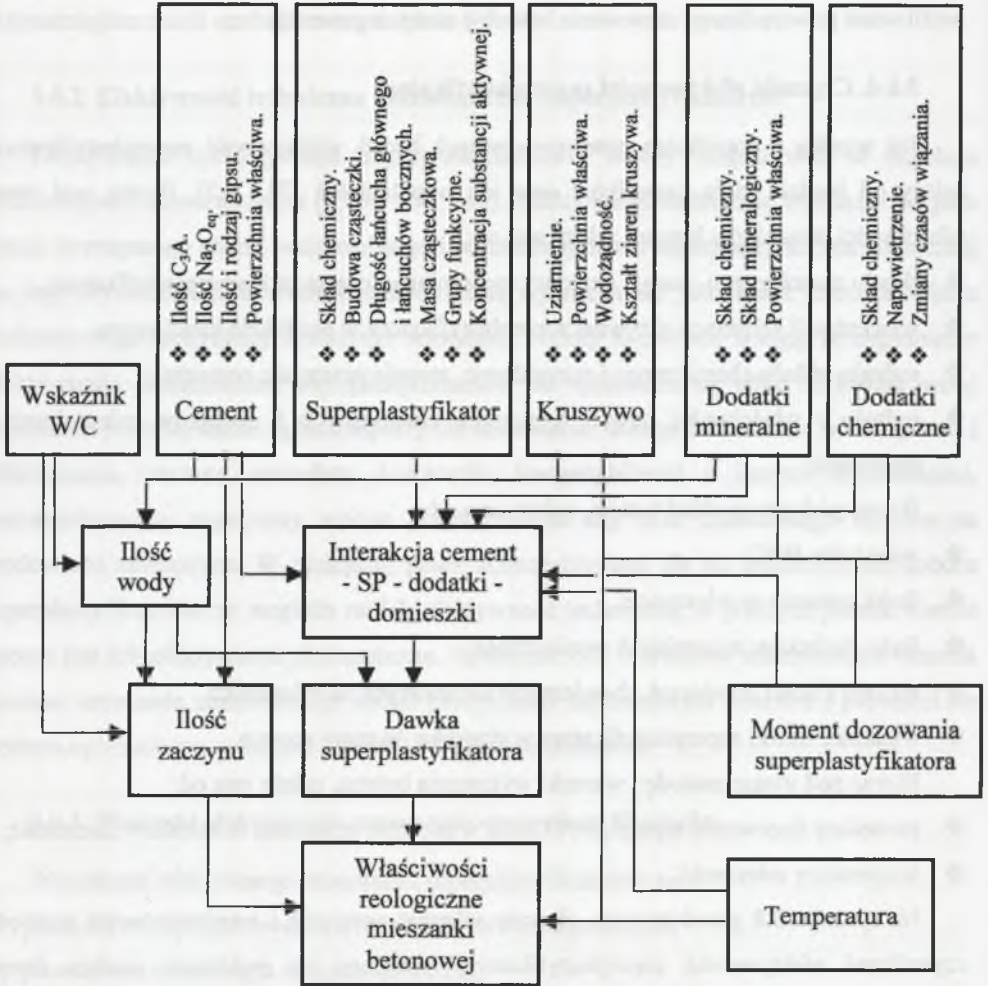
- ❖ wskaźnika W/C;
- ❖ ilości cementu w mieszance;
- ❖ ilości dodatków mineralnych w mieszance;
- ❖ rodzaju i ilości domieszek chemicznych dodawanych do mieszanki;
- ❖ wielkości dawki superplastyfikatora w stosunku do masy spoiwa.

Biorąc pod uwagę metodę i warunki wykonania betonu, zależy ona od:

- ❖ procedury dozowania superplastyfikatora w procesie mieszania składników mieszanki;
- ❖ temperatury mieszanki.

Na rysunku 3.8 przedstawiono złożony schemat powiązań i współzależności pomiędzy czynnikami efektywności superplastyfikatora, określony na podstawie analizy danych literaturowych w zakresie mechanizmu oraz efektów ich działania (rozdział 3.7). Schemat ten ilustruje, jak skomplikowane zagadnienie stanowi kształtowanie właściwości reologicznych mieszanek superplastyfikatorami. Składa się na to, obok dużej liczby czynników i złożonych ich współdziałań, także fakt, że wiele z tych czynników wpływa tak na efektywność superplastyfikatora, jak i bezpośrednio na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Fakt ten stanowi, między innymi, o niewielkiej przydatności wyników badań efektów działania superplastyfikatorów, wykonanych na zaczynach, do zagadnień kształtowania urabialności. Schemat na rys. 3.8 dowodzi również, że efektywność działania superplastyfikatorów nie jest,

tak jak to się zwykle zakładać, tylko wynikiem ich kompatybilności z cementem. Stanowi ona bowiem efekt interakcji złożonego układu wielu czynników związanych z właściwościami składników, składem i warunkami wykonania betonu i może ulegać w zależności od zmian



Rys. 3.8. Schemat powiązań pomiędzy czynnikami wpływającymi na efektywność działania superplastyfikatora i właściwości reologiczne mieszanki betonowej

Fig. 3.8. Scheme of connection between factors influencing superplasticizer effectiveness and rheological properties of fresh concrete

tych czynników istotnym zmianom o charakterze ilościowym i jakościowym. Znacząca liczba czynników efektywności superplastyfikatorów oraz możliwych ich interakcji powoduje, że w praktyce optymalny ich dobór może być dokonany tylko doświadczalnie.

3.6.5. Badanie efektów działania superplastyfikatorów

Ze względu na przydatność do kształtowania urabialności, badania efektów działania superplastyfikatora muszą spełniać szereg warunków [144]:

- ❖ przyjęcie adekwatnej fizycznie metody określania parametrów reologicznych - metodą taką, zdaniem autora, jest reometryczny test urabialności szczegółowo przedstawiony w rozdziale 5;
- ❖ uwzględnienie wszystkich istotnych czynników zmiennych wpływających na efekty działania superplastyfikatorów oraz przyjęcia stosownie do konkretnych warunków i celu badania, odpowiedniego zakresu ich zmienności;
- ❖ dokładne zdefiniowanie czynników stałych i odpowiednie przyjęcie ich poziomu;
- ❖ przyjęcie programu badań umożliwiającego statystyczną analizę uzyskanych wyników, określenie istotności i hierarchii istotności wpływu zmiennych czynników na efekty działania superplastyfikatora oraz matematyczny opis uzyskanych zależności.

Ze względu na racjonalizację projektowania betonu oraz kształtowania i kontroli urabialności pożądana jest daleko posunięta standaryzacja procedur badania efektów działania superplastyfikatorów. Stosowanie takich procedur, spełniających określone powyżej warunki, umożliwi bowiem zbudowanie bazy danych zawierającej charakterystyki efektów działania różnych superplastyfikatorów w określonych, porównywalnych warunkach technologicznych. Dzięki temu porównanie efektywności działania różnych superplastyfikatorów i dobór najkorzystniejszego może być dokonany przy ograniczonej do minimum ilości pomiarów. Obecnie jedyną procedurą, z założenia spełniającą warunek standaryzacji, jest procedura określania efektów działania superplastyfikatorów wg PN EN 934-2:1999 i pakietu norm z nią związanych. Niestety, metodyka badania efektów działania superplastyfikatorów wg tej normy, jak to wykazano w [142, 145], nie spełnia dobrze żadnego z powyższych warunków i tym samym jej przydatność jest niewielka. Brak procedury badania efektywności superplastyfikatorów sprawia, iż obecny dorobek badawczy w tym zakresie jest trudny do szerszego uogólnienia i może być wykorzystany w praktyce tylko w ograniczonym zakresie. Powoduje to konieczność badania efektów działania superplastyfikatorów każdorazowo przy projektowaniu mieszanki i kształtowaniu jej urabialności. Propozycję standaryzacji procedury badania efektów działania superplastyfikatora zaproponowali Szwabowski i autor w [142, 143, 144, 145]. Zagadnie to jest szerzej dyskutowane w rozdziałach 4 i 5.

3.7. WPŁYW SUPERPLASTYFIKATORA NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANKI BETONOWEJ - CHARAKTERYSTYKA STANU WIEDZY

Prace badawcze w zakresie wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki betonowej prowadzone są w dwóch zasadniczych kierunkach. Część badań, o charakterze głównie poznawczym, koncentruje się na znalezieniu podstawowych zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi superplastyfikatora, właściwościami cementu a mechanizmem i efektem upłynnienia (zmianą właściwości reologicznymi mieszanki). Badania te zwykle nie odnoszą się bezpośrednio do wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki. Jednak ze względu na ich podstawowe znaczenie dla zrozumienia mechanizmu działania superplastyfikatora, ustalenia warunków kompatybilności cementu i superplastyfikatora oraz określenia czynników efektywności jego działania omówiono je szeroko w rozdziale 3.7.1. Drugi kierunek badań, o wyraźnie praktycznym podejściu, to badania dotyczące określenia wielkości i charakteru wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki w zależności od właściwości składników, składu i warunków wykonania betonu. Dotychczasowy dorobek badawczy w tym zakresie omówiono w rozdziale 3.7.2.

3.7.1. Badania mechanizmu działania superplastyfikatorów

Z przedstawionego w rozdziale 3.2 mechanizmu działania superplastyfikatorów wynika, że decydujące znaczenie dla efektu ich działania ma stopień ich adsorpcji na ziarnach cementu. W związku z tym zdolność superplastyfikatorów do zmiany parametrów reologicznych mieszanki i poprawy urabialności łączy się zwykle z ich zdolnością do adsorpcji na ziarnach cementu [10, 23, 24, 29, 30, 122, 126, 127, 168, 169]. Często uważa się również, że ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora bezpośrednio koreluje z upłynnieniem zaczynu cementowego. Nie jest to jednak stwierdzenie do końca ścisłe, gdyż szereg badań (np. [70, 168]) wykazuje, że stopień adsorpcji nie zawsze przekłada się bezpośrednio na stopień dyspersji cementu i upłynnienie mieszanki.

3.7.1.1. Wpływ rodzaju i właściwości superplastyfikatora

Ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora (przy danym cemencie, domieszce i sposobie jej dodawania) wzrasta ze wzrostem jego dawki, aż do osiągnięcia pewnej dawki granicznej (tzw. punktu saturacji lub nasycenia), po przekroczeniu której stopień adsorpcji pozostaje na

stałym poziomie lub nawet lekko spada⁴ [29, 30]. Wraz ze wzrostem dawki i stopnia adsorpcji superplastyfikatorów SNF i SMF wzrasta również potencjał zeta oraz niezależnie od rodzaju superplastyfikatora upłynnienie mieszanki, przy czym po osiągnięciu punktu saturacji zmiany upłynnienia są już niewielkie.⁵

Jak wskazują badania [18, 22, 69, 70, 135, 168], adsorpcja następuje przede wszystkim w pierwszych minutach kontaktu cementu z roztworem wodnym superplastyfikatora. Adsorbowane jest wtedy od 50 do 95 % dodanego superplastyfikatora, a ilość zaadsorbowanej domieszki zależy od jej dawki i rodzaju cementu. Przy dawkach mniejszych od punktu saturacji dodany superplastyfikator adsorbowany jest natychmiast niemal w całości. Zwiększanie dawki niewiele zmienia stopień adsorpcji superplastyfikatora (ciągle jest on adsorbowany niemal w całości), aż do osiągnięcia punktu saturacji. Po jego przekroczeniu ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora nie zwiększa się, a w stosunku do jego dawki spada. Zwiększa się natomiast ilość wolnego superplastyfikatora w roztworze.

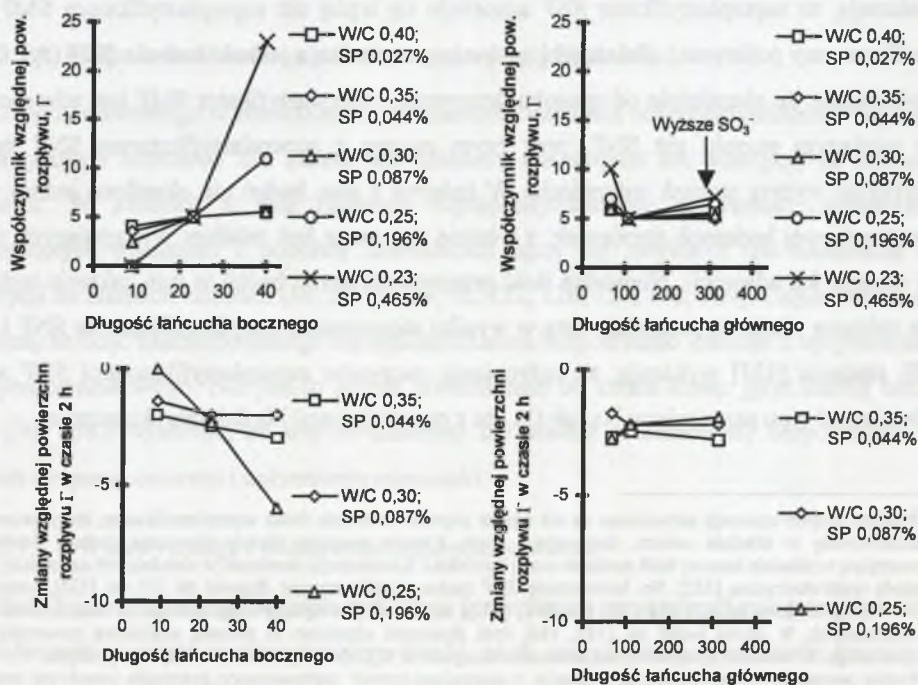
Różne superplastyfikatory stosowane w tej samej dawce w znacząco różnym stopniu upłynniają mieszankę: najslabiej superplastyfikatory SMF, następnie SNF, a zdecydowanie najsilniej superplastyfikatory PC i PE [np. 116, 117, 118, 120, 122]. Badania [9, 134, 135] wskazują, że superplastyfikator SNF adsorbuje się lepiej niż superplastyfikatory SMF i PS (sulfonowany polistyren). Zależności tych nie potwierdzają jednak badania [22] (rys. 3.32), wykazujące, że niezależnie od sposobu dozowania superplastyfikator SMF jest adsorbowany w większym stopniu niż SNF, przy czym zaczyn z superplastyfikatorem SNF zawsze wykazuje wyższy stopień upłynnienia. W żadnym z ww. badań nie określono jednak masy cząsteczkowej badanych domieszek, a właśnie ona może być źródłem występujących różnic w stopniu ich adsorpcji. Niewielka ilość przeprowadzonych badań w tym zakresie wskazuje na zbliżoną wielkość potencjału zeta w wyniku stosowania superplastyfikatorów SNF i SMF [7]. Badania [133] wykazują, że upłynnienie zaczynów superplastyfikatorami SNF zależy również od typu przeciwjonu Na lub Ca - te z przeciwjonami Na działają skuteczniej.

⁴ Pomiar stopnia adsorpcji prowadzone są nie wprost poprzez określenie ilości superplastyfikatora, który pozostał nie zaadsorbowany w układzie cement, domieszka i woda. Różnica pomiędzy ilością pierwotnie dodanej domieszki a pozostającą w układzie stanowi ilość zaadsorbowaną domieszki. Koncentracja domieszki w układzie jest najczęściej badana metodą spektrometryczną [122]. Np. koncentrację SMF można określić stosując długości fal 219 nm [122], koncentrację SNF stosując długości fal 227, 293 i 328 nm [191]. Wadą tej metody jest wykonywanie pomiaru na mieszaninach bardzo rozcieńczonych. W części badań np. [185, 186] ilość domieszki określono za pomocą analizatora zawartości węgla organicznego. W metodzie tej możliwe jest stosowanie zaczynów o W/C zbliżonym do stosowanych w praktyce.

⁵ Pomiar potencjału zeta wykonuje się w oparciu o następujące metody: elektroosmozy; potencjału przepływu; potencjału osadzania; elektroforetyczną lub elektrokinetyczną amplitudy dźwięku. Metody te są scharakteryzowane w [122]. W większości z tych metod pomiar potencjału zeta prowadzi się przy bardzo obniżonej koncentracji cząstek w roztworze, w związku z czym ich przydatność do określania potencjału w zaczynie cementowych jest kwestionowana. Jedynie metoda elektrokinetycznej amplitudy dźwięku (electrokinetic sonic amplitude ESA) umożliwia pomiar potencjału zeta zaczynów cementowych o W/C do 0,3. Metoda ta jest opisana w [103].

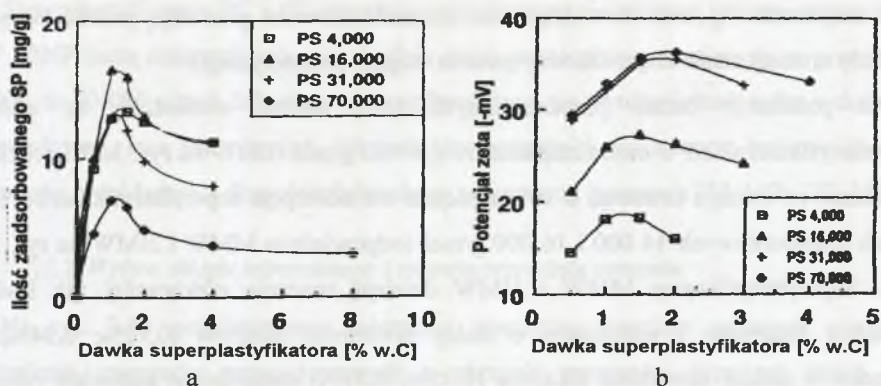
Szereg badań, np. [54, 72], wskazuje, że dawka superplastyfikatorów PC i PE wymagana do pełnego nasycenia cementu jest wyraźnie niższa niż superplastyfikatorów SNF i SMF. Jak już stwierdzono wcześniej, absolutne wielkości potencjału zeta generowane przez superplastyfikatory PC i PE są znacznie mniejsze niż te generowane przez SNF i SMF, a potencjał zeta praktycznie nie zależy od budowy i stopnia adsorpcji superplastyfikatora PC.

Panuje zgodny pogląd, że stopień adsorpcji superplastyfikatorów PC zależy od struktury polimeru. Jako czynnik decydujący wskazywana jest przy tym długość łańcuchów głównego i bocznych, jednak dotychczasowe badania nie potwierdzają występowania jednoznacznych trendów. Według [72] większą zdolnością do adsorpcji charakteryzują się polimery o krótszych łańcuchach głównych i dłuższych łańcuchach bocznych; natomiast według [187] większy stopień adsorpcji wykazuje superplastyfikator o krótszych łańcuchach bocznych i większym stopniu polimeryzacji łańcucha głównego. Takie przeciwne tendencje mogą być skutkiem synergicznego efektu zmian długości łańcuchów głównego i bocznych, a także wpływu innych, nie uwzględnianych w analizie czynników, np. składu chemicznego cementu. Badania [72,188] są natomiast zgodne, że superplastyfikatory PC i PE o dłuższych bocznych łańcuchach i mniejszym stopniu polimeryzacji łańcucha głównego silniej upłynniają zaczyn



Rys. 3.9. Wpływ chemicznej struktury superplastyfikatorów PC na rozplyw i zmiany rozplywu w czasie wg [188]

Fig. 3.9. Effect of PC superplasticizers chemical structure on paste flow and rate of flow loss in time acc. [188]



Rys. 3.10. Wpływ masy cząsteczkowej superplastyfikatora na stopień adsorpcji (a) i potencjał zeta (b). $W/C=2,0$; $T=25^{\circ}\text{C}$; pomiar po 15 min hydratacji [9]

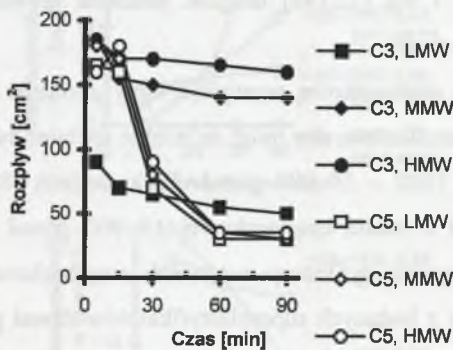
Fig. 3.10. The effect of superplasticizer molecular weight on cement adsorption (a) and zeta potential. $W/C=2,0$; $T=25^{\circ}\text{C}$; measurement after 15 min of hydration [9]

oraz że większa zawartość grup SO_3^- w polimerze dodatkowo poprawia ich efektywność (rys. 3.9). Efekty struktury superplastyfikatora są przy tym wyraźnie widoczne dopiero przy niskich W/C ($< 0,25$). Zaczyny o tak niskim W/C są bardzo podatne na zmiany upłynnienia w czasie, a wzrost długości łańcuchów bocznych superplastyfikatora wg [102, 132] redukuje, a wg [72,188] zwiększa zakres zmian upłynnienia w czasie. W przypadku tych ostatnich badania przeprowadzono jednak dla zaczynów o różnym początkowym upłynnieniu, w związku z czym uzyskanych zależności nie można jednoznacznie utożsamiać z wpływem struktury polimeru. Tak wg [102, 132], jak i wg [72,188] długość łańcucha głównego polimeru nie wpływa na zmiany upłynnienia w czasie.

Pomiędzy funkcją domieszki a jej masą cząsteczkową występuje silny związek. Jak wykazano w [72], masa cząsteczkowa superplastyfikatora, aby mógł on dobrze spełniać swoją funkcję, powinna się zawierać w przedziale 1000 – 50 000 g/mol. W badaniach [8, 9] stwierdzono, że sulfonowany polistyren (PS) o masie cząsteczkowej 16 000 g/mol jest najlepiej adsorbowany (rys. 3.10, badano superplastyfikatory o masach cząsteczkowych 4 000; 16 000; 31 000 i 70 000 g/mol). Każdy z badanych superplastyfikatorów dawał przy tym, zależnie od koncentracji, krzywą z charakterystycznym maksimum. Rezultaty badań [8, 9] wskazują również na ścisły związek stopnia adsorpcji i potencjału zeta. Z kolei badania [28] pokazują, że superplastyfikator SMF wykazuje wyższy stopień adsorpcji w przedziale mas cząsteczkowych od 12 000 do 44 000 g/mol oraz że cząsteczki o większych masach są adsorbowane przez cement w pierwszym rzędzie. Efekt ten potwierdzają badania [18, 27, 133] wskazujące na wyższą efektywność upłynnienia przez superplastyfikatory o większej

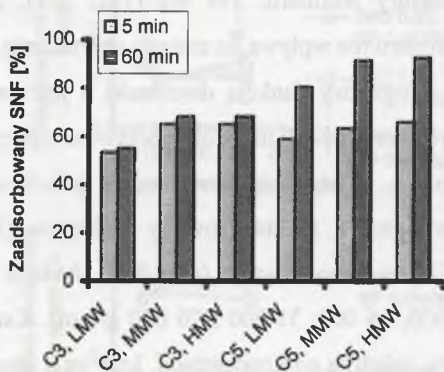
masie cząsteczkowej oraz dowodzące, że niezaadsorbowane pozostają przede wszystkim molekuly o małej masie cząsteczkowej (niskim stopniu polimeryzacji).

Na podstawie badań przedstawionych [69] można stwierdzić, że adsorpcja superplastyfikatora SNF o masie cząsteczkowej 6 000 g/mol (LMW na rys. 3.11 i 3.12) jest, niezależnie od rodzaju cementu, o 10% mniejsza niż adsorpcja superplastyfikatorów SNF o masach cząsteczkowych 14 000 i 16 000 g/mol (odpowiednio MMW i HMW na rys. 3.11 i 3.12). Superplastyfikatory MMW i HMW działają znacznie efektywniej niż LMW w przypadku zaczynów z cementami o dużej zawartości alkaliów (0,72%; 0,94%). Dla cementów o niskiej zawartości alkaliów (0,35%; 0,31%) stwierdzono natomiast odmienny trend - silniejsze działanie superplastyfikatora LMW lub brak wpływu masy cząsteczkowej superplastyfikatora. Badania [69] potwierdzają wcześniejsze ustalenia, że superplastyfikator o większej masie cząsteczkowej lepiej upłynnia zaczyn, jednak wskazują na nieobowiązywanie tej zasady w przypadku cementów o niskiej zawartości alkaliów. Lepsze upłynnienie zaczynów z cementami o większej ilości alkaliów jest wynikiem blokowania przez alkalia adsorpcji superplastyfikatora na C_3A i C_4AF i pozostawienie tym samym większej jego ilości do adsorpcji na C_3S . W przypadku cementów o niskiej zawartości alkaliów superplastyfikatory o dużej masie cząsteczkowej są zużywane w większym stopniu przez adsorpcję na C_3A i C_4AF niż superplastyfikatory o małej masie cząsteczkowej, pozostawiając w roztworze mniejszą ilość niezaadsorbowanej domieszki o mniejszych frakcjach.



Rys. 3.11. Wpływ masy cząsteczkowej SNF na upłynnienie cementów C3 i C5 o różnej zawartości alkaliów (skład cementów wg rys. 3.22) [69]

Fig. 3.11. The effect of SNF molecular weight on the fluidity of C3 and C5 cements with different alkali content (cement composition see Fig. 3.22) [69]



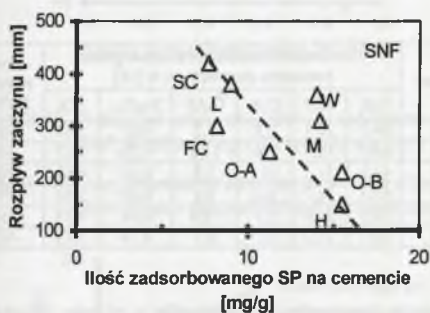
Rys. 3.12. Wpływ masy cząsteczkowej SNF na jego adsorpcję na cementach C3 i C5 (skład cementów wg rys. 3.22) [69]

Fig. 3.12. The effect of SNF molecular weight on C3 and C5 cements adsorption (cement composition see Fig. 3.22) [69]

Superplastyfikatory PC i PE charakteryzują się znacznie większą niż superplastyfikatory SNF i SNF masą cząsteczkową - ich średnia masa cząsteczkowa zawiera się w przedziale od 20 000 do 80 000 g/mol. Ich silny efekt upłynniający nie wynika jednak tylko z dużej masy cząsteczkowej, lecz jest również, jak pokazano wcześniej, związany z budową chemiczną cząsteczki, a dokładnie z długością łańcuchów: głównego i bocznych [72, 102, 132, 188].

3.7.1.2. Wpływ składu mineralnego i stopnia przemiału cementu

Na rys. 3.13 przedstawiono zależności pomiędzy stopniem adsorpcji a stopniem upłynnienia zaczynów przygotowanych z różnych cementów przy tej samej dawce superplastyfikatora SNF [168]. Dowodzą one znaczących wahań w ilości adsorbowanego superplastyfikatora w zależności od składu chemicznego i mineralogicznego klinkieru, typu gipsu oraz obecności innych składników w cemencie oraz silnego związku ilości zaadsorbowanego superplastyfikatora z ilością C_3A w cemencie. Wskazują również, że ilość adsorbowanego superplastyfikatora na cemencie nie jest skorelowana bezpośrednio ze stopniem upłynnienia zaczynu.



Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementów stosowanych w [168]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	
O-A	53	21	9	10	0,83	2,3	330
O-B	51	23	8	10	0,62	2,1	345
H	63	13	8	8	0,53	2,8	445
M	44	34	3	13	0,39	1,9	325
W	61	19	12	1	0,03	3,0	360
L	21	67	2	10	0,30	1,6	340
FC	cement zawierający 50% popiołu lotnego						385
SC	cement zawierający 25% żużel						345

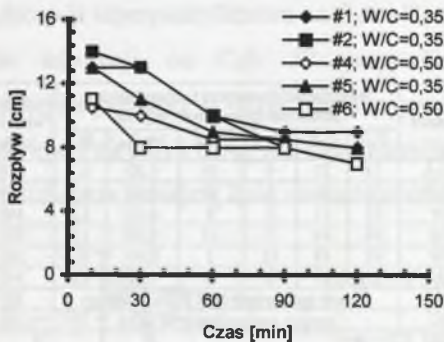
Rys. 3.13. Wpływ ilości zaadsorbowanego superplastyfikatora SNF na upłynnienie zaczynów z cementów o różnym składzie mineralnym wg [168]

Fig. 3.13. Effect of SNF superplasticizer adsorption on cements with different mineral composition on cement paste flow according [168]

Powszechnie przyjmuje się, że ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora, niezależnie od jego budowy chemicznej, jest związana z zawartością C_3A w cemencie. Większa zawartość C_3A w cemencie powoduje znacznie większą adsorpcję superplastyfikatora, a efekt ten jest również zależny od powierzchni właściwej cementu i zawartości rozpuszczalnych alkaliów [116, 117, 118, 119, 120, 122]. Stwierdzono również, że potencjał zeta rośnie wraz ze zmniejszeniem zawartości C_3A [37, 73, 103], a przy określonej dawce superplastyfikatora zaczynu z cementami o mniejszej zawartości C_3A charakteryzują się większą łatwością upłynnienia, pozwalając na uzyskanie tego samego rozplywu przy znacząco niższym W/C.

Badania [11, 103, 168] wykazują, że superplastyfikatory nie adsorbują równomiernie na ziarnach cementu, lecz zależnie od rodzaju minerałów w nich zawartych. Kolejność i wielkość adsorpcji jest przy tym następująca: $C_3A > C_4AF \gg C_3S$. Superplastyfikator po dodaniu do mieszanki adsorbuje więc w zdecydowanej większości na C_3A , a im więcej jest C_3A w cemencie, tym mniejsza ilość superplastyfikatora pozostaje do adsorpcji na C_3S i C_2S , co obniża upłynnienie zaczynu.

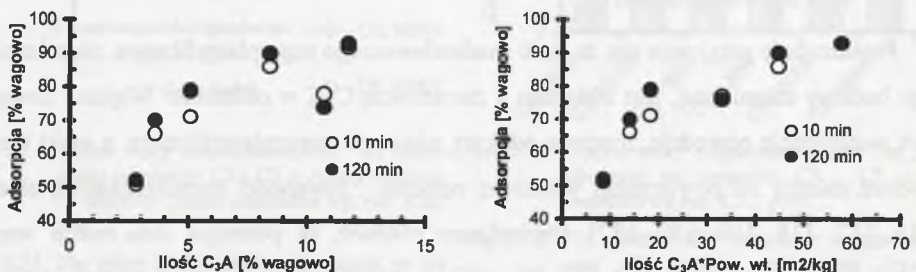
Adsorpcja superplastyfikatora na cemencie jest, wg badań przedstawionych w [18], lepiej skorelowana z iloczynem powierzchni właściwej cementu i procentowej zawartości C_3A , niż z samą zawartością C_3A (rys. 3.14, 3.15). Według [11] adsorpcja superplastyfikatora wzrasta wraz ze wzrostem stosunku C_3A/C_4AF i C_3S/C_2S (rys. 3.16), przy jednoczesnym spadku potencjału zeta (rys. 3.17). Lepkość pozorna zaczynów bez superplastyfikatora po 10 min nieznacznie wzrasta ze spadkiem C_3S/C_2S lub wzrostem C_3A/C_4AF i niemal nie zmienia się w czasie. Lepkość pozorna zaczynów zawierających superplastyfikator SNF, jeśli jego dawka jest mniejsza od punktu saturacji, silnie zależy od stosunku C_3A/C_4AF i C_3S/C_2S (rys. 3.19).



Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementów stosowanych w [18]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	
#1	64,3	20,1	2,8	7,7	0,27	1,67	305
#2	64,7	12,4	3,6	11,2	0,53	3,37	389
#3	44,3	31,5	10,7	7,3	0,53	0,68	308
#4	57,3	18,7	8,4	5,5	0,45	3,32	530
#5	48,5	24,8	5,1	11,6	0,42	3,37	357
#6	66,7	12,2	11,7	0,7	0,24	3,15	492

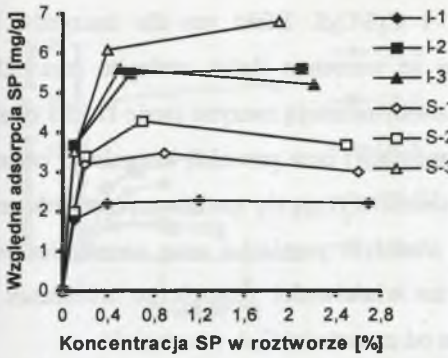
Rys. 3.14. Upłynnienie i zmiany upłynnienia w czasie zaczynów cementowych z cementów o różnym składzie z dodatkiem superplastyfikatora SNF wg [18]

Fig. 3.14. Influence of cement composition on cement paste containing SNF superplasticizer flow and changes of flow in time according [18]



Rys. 3.15. Zależność stopnia adsorpcji superplastyfikatora od ilości C_3A oraz iloczynu ilości C_3A i powierzchni właściwej cementu, składy cementu wg rys. 3.14 [18]

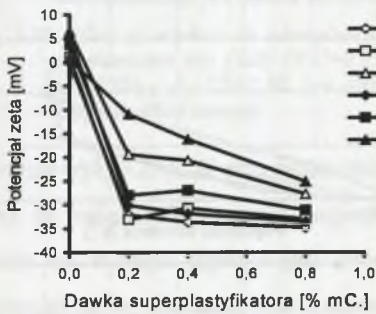
Fig. 3.15. Relationship between SNF superplasticizer adsorption rate and C_3A content and C_3A times cement specific surface, cements composition according Fig. 3.14 [18]



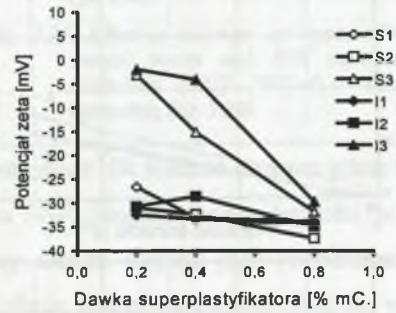
Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementów stosowanych w [11]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	N ₂ O _{ad}	SO ₃	
S1	43	34	9	10	0,65	2	323
S2	54	23	10	10	0,64	2	327
S3	67	10	9	10	0,31	2	323
I1	54	24	3	16	0,48	2	319
I2	54	23	8	11	0,44	2	323
I3	53	23	14	5	0,28	2	328

Rys. 3.16. Izotermi adsorpcji superplastyfikatora SNF na cementach o różnym składzie wg [11]

Fig. 3.16. SNF type superplasticizer adsorption isotherms on cements of various content according [11]



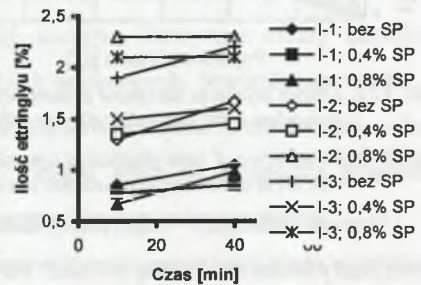
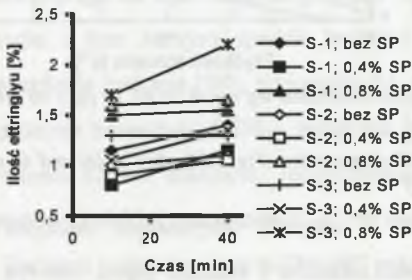
a



b

Rys. 3.17. Potencjał zeta cementów wg tablicy na rys. 3.16 upłynnionych różnymi dawkami superplastyfikatora SNF po 10 min (a) i 40 min (b) wg [11]

Fig. 3.17. Zeta potential of cements according Fig. 3.16 fluidised using different dosages of SNF superplasticizer after 10 min (a) and 40 min (b) according [11]

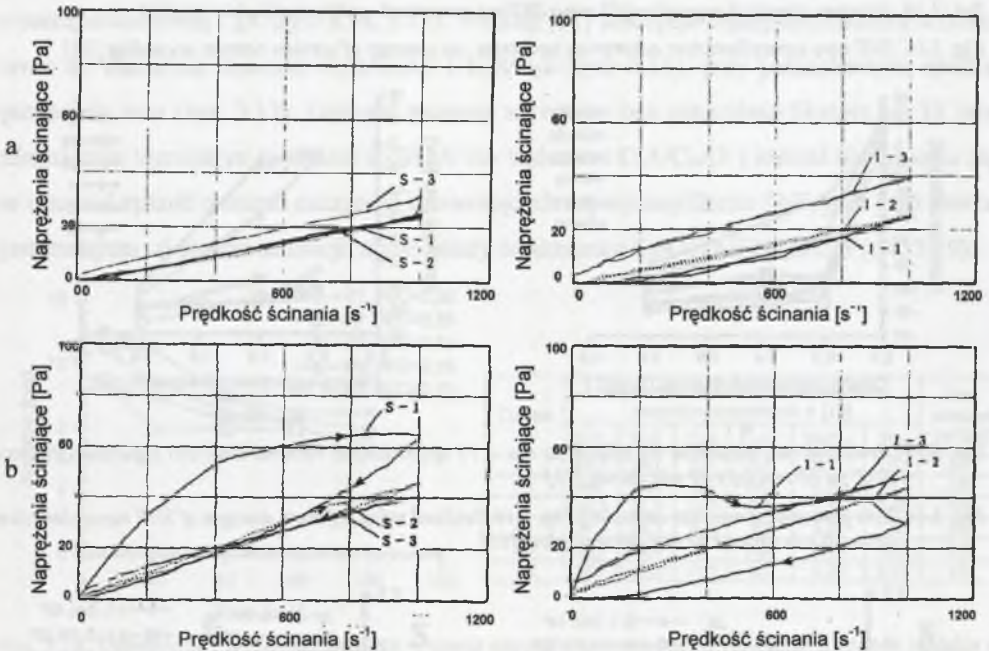


Rys. 3.18. Ilość ettringitu wytworzonego przez hydratyzujące cementy wg rys. 3.16 w zależności od dawki superplastyfikatora wg [11]

Fig. 3.18. Amount of ettringite produced by hydrated cements acc. Fig. 3.16 as function of superplasticizer dosage according [11]

Dla małych dawek superplastyfikatora lepkość pozorną po 10 min jest wyższa dla zaczynów z cementów o wyższym C₃A/C₄AF i C₃S/C₂S, przy czym C₃A/C₄AF wywiera znacząco większy wpływ na właściwości reologiczne. Dla dużych dawek superplastyfikatora różnice te zanikają. Po 40 min lepkość pozorną zaczynu jest wyższa niż po 10 min, szczególnie w

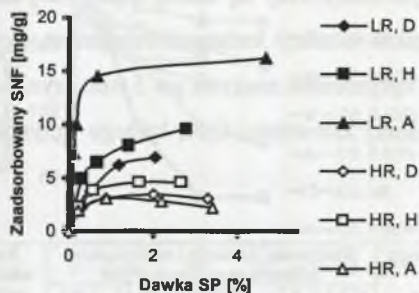
zaczynach z cementem o niskim C_3A/C_4AF i C_3S/C_2S . Efekt ten dla zaczynów bez superplastyfikatora należy łączyć bezpośrednio ze wzrostem ilości ettringitu (rys. 3.18), natomiast dla zaczynów z superplastyfikatorem z sedymentacją zaczynu (serie II i S1 o małej lepkości pozornej wykazują tendencję do sedymentacji) oraz powolną koagulacją cementu (serie I3 i S3 o wysokim C_3A/C_4AF i C_3S/C_2S charakteryzują się spadkiem potencjału zeta). Pomimo wątpliwości co do przyjętej w [11] metodyki pomiarów oraz nieuwzględnienia wpływu alkaliów, badania te potwierdzają, że właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych zależą przede wszystkim od zawartości C_3A w cemencie.



Rys. 3.19. Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z różnymi cementami wg rys. 3.16 po 10 (a) i 40 min (b) z dodatkiem 0,4% superplastyfikatora SNF wg [11]

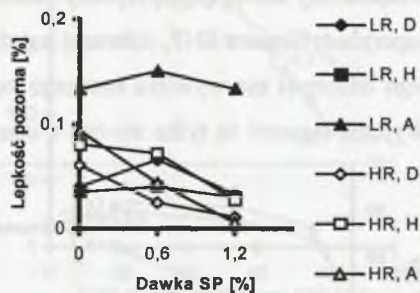
Fig. 3.19. Flow curves of superplasticized cement pastes with cements acc. Fig. 3.16 after 10 (a) and 40 min (b) with 0,4% of SNF superplasticizer according [11]

Stopień adsorpcji superplastyfikatora SNF i stopień upłynnienia zaczynu tym superplastyfikatorem zależą również od zawartości alkaliów i rodzaju gipsu. Na rys. 3.20 pokazano, określone w pracy [103], izotermy adsorpcji dla cementów z różną zawartością alkaliów i różnymi rodzajami gipsu. Cementy HR, o dużej zawartości alkaliów, wykazują, niezależnie od rodzaju zastosowanego gipsu, zbliżoną adsorpcję superplastyfikatora SNF. Natomiast cementy LR, o małej zawartości alkaliów, adsorbują znacząco więcej domieszki, wykazując jednocześnie dużą czułość na rodzaj gipsu. Stopień adsorpcji domieszki koreluje przy tym z efektem upłynnienia – wyższej adsorpcji domieszki towarzyszy wyższa lepkość



Rys. 3.20. Wpływ siarczanów na ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora SNF wg [103] ($W/C=0,3$; D - CSH_2 ; H - $CSH_{0,5}$; A - CSH; HL cement niskoalkaliczny, HR cement wysokoalkaliczny)

Fig. 3.20. Effect of sulphate on adsorption of SNF superplasticizer acc. [103] ($W/C=0,3$; D - CSH_2 ; H - $CSH_{0,5}$; A - CSH; HL low alkali cement, HR high alkali cement)



Rys. 3.21. Wpływ siarczanów na lepkość pozorną zaczynów cementowych z superplastyfikatorem SNF wg [103] ($W/C=0,3$; oznaczenia wg rys. 3.20)

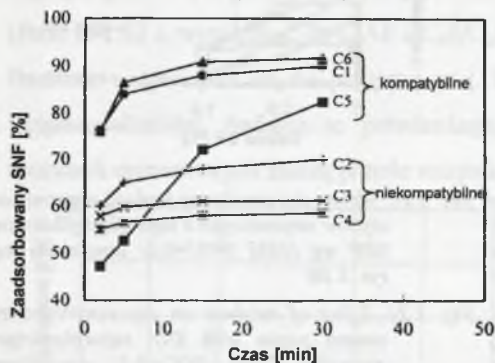
Fig. 3.21. Effect of sulphate on apparent viscosity cement pastes with SNF superplasticizer according [103] ($W/C=0,3$; denotations according Fig. 3.20)

pozorna (rys. 3.21). W przypadku zaczynów z cementem HR lepkość pozorną silnie maleje wraz ze zwiększaniem dawki superplastyfikatora SNF. Stopień spadku lepkości pozornej zależy od rodzaju gipsu i jest zwiększony przy niskim stopniu jego rozpuszczalności. Z drugiej strony dla zaczynów z cementem LR dodanie superplastyfikatora SNF nie wpływa istotnie na ich lepkość pozorną. Mechanizm wpływu alkaliów i gipsu na adsorpcję i stopień upłynnienia zaczynu cementowego wg [103] jest następujący: alkalia i gips hamują adsorpcję superplastyfikatora SNF na C_3A i C_4AF , w rezultacie czego wzrasta ilość superplastyfikatora adsorbującego na C_3S . Otrzymuje się w ten sposób stabilny układ zdyspergowanych cząstek cementu i tym samym spadek lepkości pozornej zaczynu. Powyższe efekty częściowo potwierdzają badania [99], wykonane na mieszankach betonowych. Stwierdzono w nich, że zwiększona zawartość $CSH_{0,5}$ zwiększa granicę płynięcia mieszanek z cementami o dużej zawartości C_3A i alkaliów. Jednocześnie wpływ rodzaju gipsu w przypadku stosowania cementów o niskiej zawartości C_3A jest niejednoznaczny i praktycznie pomijalny.

Badania przedstawione w [18, 62] pokazują, że zwiększenie zawartości gipsu w cemencie poprawia upłynnienie zaczynów z cementami o dużej zawartości C_3A i superplastyfikatorem SNF, w mniejszym stopniu wpływając na efekt upłynnienia zaczynów o niskim C_3A . Dodatek gipsu nie chroni jednak przed szybką utratą upłynnienia.

W badaniach [62, 89, 70, 71] wykazano bardzo istotny wpływ zawartości alkaliów w cemencie na właściwości zaczynów i mieszanek betonowych z superplastyfikatorem SNF. Stwierdzono, że przy niskiej zawartości alkaliów w cemencie występuje tendencja do

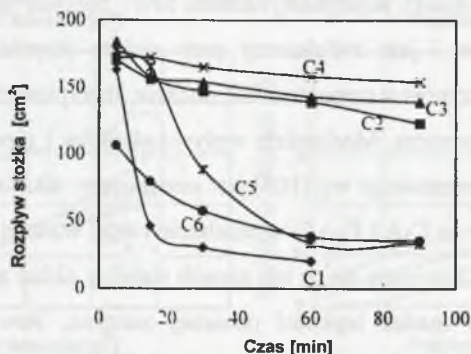
zwiększonej adsorpcji superplastyfikatora SNF (rys. 3.22). Przy tej samej efektywnej dawce superplastyfikatora SNF, dobranej zależnie od punktu saturacji badanych cementów, stopień jego adsorpcji nie wywiera istotnego wpływu na upłynnienie zaczynu po 5 min (rys. 3.23). Wyjątek stanowi tu tylko zaczyn z cementem o dużej zawartości C_3A , którego upłynnienie



Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementów stosowanych w [69]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	
C1	73	6	3	12	0,31	1,95	420
C2	66	12	2	13	0,52	2,85	480
C3	53	18	10	7	0,92	2,9	370
C4	51	20	6	9	0,74	3,4	410
C5	69	5	7	10	0,35	2,67	380
C6	56	17	11	6	0,31	2,95	380

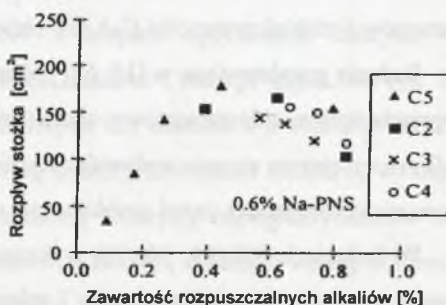
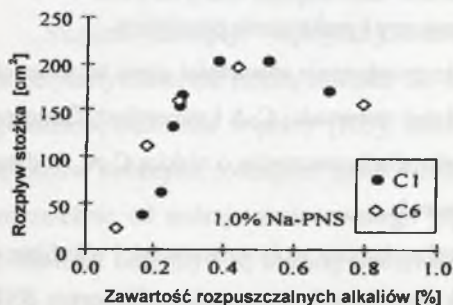
Rys. 3.22. Ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora w funkcji czasu hydratacji ($W/C = 0,5$; dawka SP – C2, C3, C4, C5 0,6%; C1, C6 1,0%) [69]

Fig. 3.22. Superplasticizer adsorption as function of hydration time ($W/C = 0,5$; SP dosage – C2, C3, C4, C5 0,6%; C1, C6 1,0%) [69]



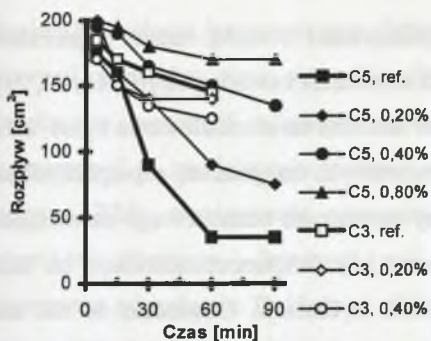
Rys. 3.23. Zmiana upłynnienia zaczynów cementowych w funkcji czasu hydratacji ($W/C = 0,5$; dawka SP – C2, C3, C4, C5 0,6%; C1, C6 1,0%) [69]

Fig. 3.23. Flow loss of cement paste as function of hydration time ($W/C = 0,5$; SP content – C2, C3, C4, C5 0,6%; C1, C6 1,0%) [69]



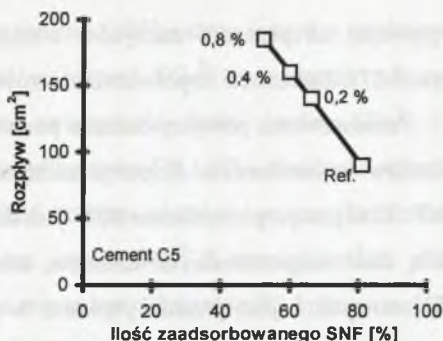
Rys. 3.24. Zależność pomiędzy rozplływem zaczynu cementowego a ilością alkaliów w cemencie [62]

Fig. 3.24. Relationship between cement paste flow and alkalis content in cement [62]



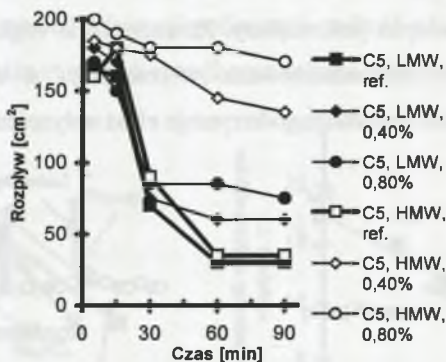
Rys. 3.25. Wpływ dodania Na_2SO_4 na rozplyw zaczynów o $W/C = 0,35$ wg [62]

Fig. 3.25. Influence of Na_2SO_4 addition on cement paste of $W/C = 0,35$ flow according [62]



Rys. 3.26. Zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanego superplastyfikatora SNF a upłynieniem zaczynów z różną dawką Na_2SO_4 wg [70]

Fig. 3.26. Relationship between SNF adsorption rate and cement paste containing various addition of Na_2SO_4 flow according [70]



Rys. 3.27. Wpływ dodania Na_2SO_4 na upłynnienie zaczynów z dodatkiem superplastyfikatora typu SNF o różnej masie cząsteczkowej wg [69]

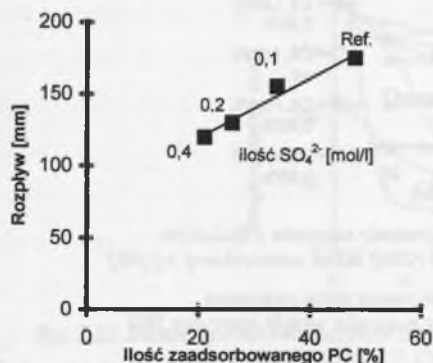
Fig. 3.27. Influence of Na_2SO_4 addition on cement paste containing superplasticizer SNF of various molecular weight according [69]

jest znacząco mniejsze. Z upływem czasu zaznacza się jednak odwrotna relacja pomiędzy ilością zaadsorbowanego superplastyfikatora SNF a stopniem upłynnienia zaczynu. Na rysunku 3.24 pokazano istnienie optymalnej ze względu na upłynnienie zaczynu zawartości alkaliów w cemencie. Przy optymalnej zawartości alkaliów zaczyny z dodatkiem określonej dawki superplastyfikatora SNF charakteryzują się, wg [69] niezależnie nawet od zawartości C_3A w cemencie, największym upłynnieniem i najmniejszą utratę upłynnienia w czasie.

Poprawę upłynnienia dla zaczynów z cementami z mniejszą od optymalnej zawartością alkaliów można uzyskać dodając Na_2SO_4 (rys. 3.25, 3.26). Przy ilości alkaliów większej od optymalnej dodanie Na_2SO_4 pogarsza upłynnienie. Dodatek Na_2SO_4 jest jednak efektywny tylko w przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF o dużej masie cząsteczkowej, nie

wpływając na płynność zaczynów z superplastyfikatorami o małej masie cząsteczkowej (rys. 3.27). Zależności te potwierdzono również dla mieszanek betonowych [62, 69, 70, 71].

Przedstawione powyżej badania pozwoliły ich autorom na sformułowanie opisu wkładu alkaliów w mechanizm dyspersji zaczynów cementowych za pomocą superplastyfikatora SNF. Kiedy superplastyfikator SNF jest dodawany do zaczynu cementowego zawierającego małą ilość rozpuszczalnych alkaliów, zdecydowana jego większość adsorbuje na fazach glinianowych i jest przechwytywana w produktach hydratacji. Cząsteczki te nie mogą uczestniczyć efektywnie w upłynnieniu zaczynu cementowego. Przy większej ilości alkaliów lub w wypadku dodania do zaczynu cementowego Na_2SO_4 zwiększona ilość jonów siarczanowych konkurujących z cząstkami superplastyfikatora o miejsca adsorpcji będzie hamować adsorpcję superplastyfikatora SNF na fazach glinianowych. Powoduje to, że większa ilość superplastyfikatora SNF adsorbuje na fazach krzemianowych, dzięki czemu stopień upłynnienia zaczynu jest większy. Równocześnie większa ilość superplastyfikatora pozostaje początkowo niezaadsorbowana w zaczynie, a adsorbując sukcesywnie na powstających produktach hydratacji podtrzymuje efekt upłynnienia (rozdział 3.7.1.5).



Rys. 3.28. Wpływ ilości jonów siarczanowych na adsorpcję superplastyfikatora PC i upłynnienie zaczynu cementowego wg [186]

Fig. 3.28. Influence on sulphate ion concentration on PC superplasticizer adsorption and cement paste flow according [186]

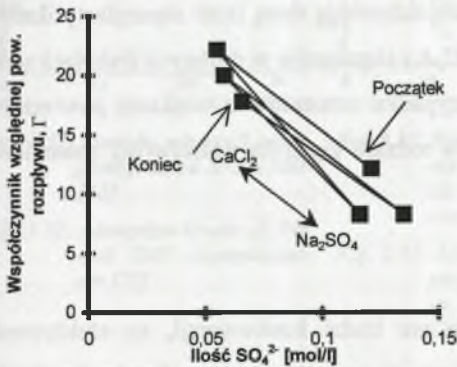


Rys. 3.29. Konformacja polimeru PC z łańcuchami bocznymi w środowisku wodnym i w środowisku alkalicznym o dużej koncentracji jonów SO_4^{2-} [169]

Fig. 3.29. Conformation of PC polymer with side chains in water and alkaline environment and high SO_4^{2-} ion concentration [169]

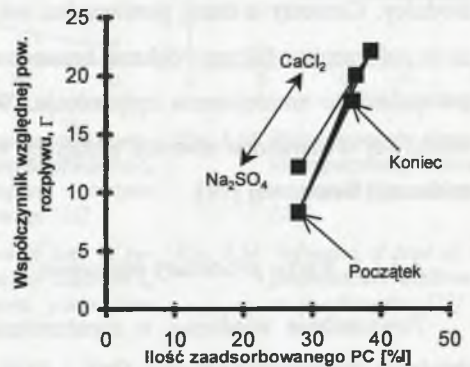
W pracy [189] stwierdzono, że upłynnienie zaczynu superplastyfikatorami PC silnie koreluje z ilością rozpuszczalnych alkaliów w cemencie. Korelację tę potwierdzają również badania [88, 185, 186, 187], dotyczące także superplastyfikatorów PE. Wykazują one, że płynność mieszanek przygotowanych z cementów o wysokiej zawartości alkaliów jest obniżona, nawet wtedy, gdy do ich upłynnienia stosowane są superplastyfikatory PE i PC z

długimi łańcuchami bocznymi (rys. 3.28). Efekt ten wg [186] należy łączyć z konkurencją adsorpcji pomiędzy tymi superplastyfikatorami a jonami SO_4^{2-} w centrach adsorpcji. Zwiększona zawartość alkaliów prowadzi do zwiększenia ilości jonów SO_4^{2-} i w konsekwencji do zmniejszenia adsorpcji superplastyfikatorów PC i PE i obniżenia płynności zaczynu. Efekt zmniejszenia płynności wyjaśnić można również zmianą konformacji łańcuchów głównego i bocznych pod wpływem jonów SO_4^{2-} i zmniejszeniem efektu sterycznego odpychania. Dokładniej efekt ten dla superplastyfikatorów PC opisano w [169]. Polimer PC adsorbuje na ziarnach cementu głównie za pośrednictwem grup karboksylowych. W środowisku o niskiej koncentracji jonów SO_4^{2-} polimer jest wyprostowany, a grupy karboksylowe znajdują się na zewnątrz łańcucha głównego mając możliwość łatwego kontaktu z ziarnami cementu i produktami hydratacji (rys. 3.29). W środowisku zawierającym CaSO_4 i alkalia łańcuch główny polimeru jest poskręcany, a dostępność grup karboksylowych ograniczona. Zmniejsza to stopień adsorpcji polimeru i grubość adsorbowanej warstwy, co osłabia efekt steryczny i obniża stopień dyspersji oraz upłynnienie zaczynu cementowego.



Rys. 3.30. Wpływ dodania CaCl_2 i Na_2SO_4 na stężenie jonów SO_4^{2-} i rozpliw zaczynu cementowego wg [186]

Fig. 3.30. Influence of CaCl_2 and Na_2SO_4 on SO_4^{2-} ion concentration and cement paste flow according [186]



Rys. 3.31. Wpływ dodania CaCl_2 i Na_2SO_4 na ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora PC i rozpliw zaczynu cementowego wg [186]

Fig. 3.31. Influence of CaCl_2 and Na_2SO_4 on PC superplasticizer adsorption and cement paste flow according [186]

Wychodząc z założenia, że efektywność działania superplastyfikatorów PC zależy od koncentracji jonów SO_4^{2-} , w pracy [186] badano możliwość wpływania na adsorpcję superplastyfikatora i upłynnienie zaczynu poprzez zmianę ilości jonów SO_4^{2-} w roztworze. Według [186] redukcję jonów SO_4^{2-} można osiągnąć poprzez dodawanie do zaczynu CaCl_2 , oczekując, że poprzez zwiększenie koncentracji jonów Ca^{2+} zredukuje się koncentrację jonów SO_4^{2-} . Zwiększenie koncentracji jonów SO_4^{2-} można natomiast wg [186] osiągnąć dodając do zaczynu Na_2SO_4 . Stwierdzono, że dodanie Na_2SO_4 powoduje zwiększenie koncentracji jonów

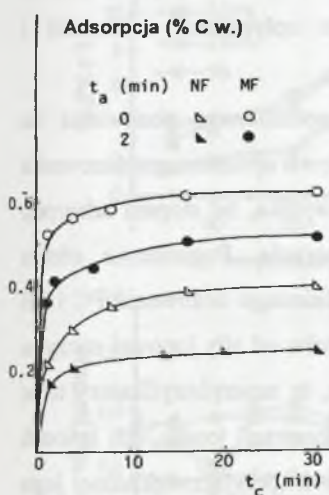
SO_4^{2-} , zmniejszenie adsorpcji superplastyfikatora i spadek upłynnienia zaczynu (rys. 3.30 i 3.31). Natomiast dodanie CaCl_2 redukuje koncentrację jonów SO_4^{2-} , zwiększając adsorpcję superplastyfikatora i upłynnienie zaczynu (rys. 3.30 i 3.31). Proces dodawania obu soli można przy tym powtarzać wielokrotnie, za każdym razem uzyskując efekt zwiększenia lub zmniejszenia upłynnienia zaczynu. Badania [186] wskazują na możliwość wpływania na efekty działania superplastyfikatorów PC i ich kompatybilność z cementem. Należy jednak zwrócić uwagę, że mechanizm wpływu dodatku Na_2SO_4 i CaCl_2 na koncentrację jonów SO_4^{2-} nie został w [186] w jednoznaczny sposób wyjaśniony, a wprowadzanie jonów chlorkowych i sodowych do betonu, ze względu na jego trwałość, nie jest wskazane.

Bezwzględny stopień adsorpcji superplastyfikatora zależy silnie od stopnia przemiana cementu - zwiększenie powierzchni właściwej dla danego cementu i danej domieszki powoduje wzrost bezwzględnej ilości adsorbowanej domieszki. W przeliczeniu na jednostkę powierzchni adsorpcja pozostaje jednak na stałym poziomie [108]. Potwierdzają to badania [3, 18], wykazując również, że superplastyfikator adsorbuje szybciej na ziarnach o mniejszej średnicy. Cementy o dużej powierzchni właściwej adsorbują dużą ilość superplastyfikatora, co w połączeniu z faktem większej koncentracji C_3A i siarczanów w drobnych frakcjach może prowadzić do zmniejszenia upłynnienia. W przypadku cementów o większej powierzchni właściwej stwierdzono również silniejszy wpływ rodzaju gipsu na właściwości reologiczne mieszanki betonowej [99].

3.7.1.3. Wpływ procedury mieszania

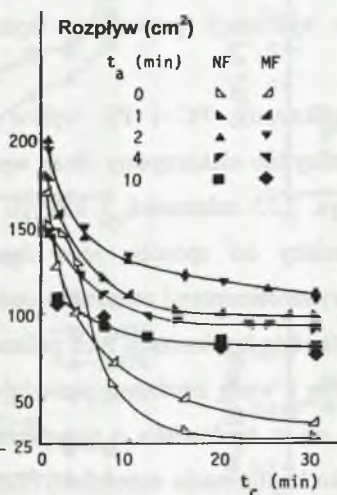
Powszechnie wiadomo, a spostrzeżenie to nie budzi kontrowersji, że efektywność działania superplastyfikatorów SNF i SMF zależy od momentu wprowadzenia domieszki. Dodanie tych superplastyfikatorów z pewnym opóźnieniem w stosunku do dozowania wody zarobowej zawsze wyraźnie poprawia efekt upłynnienia. Korzystny wpływ opóźnionego dodania superplastyfikatorów SNF i SMF potwierdza szereg badań wykonywanych na zaczynach cementowych, np.: [22, 89, 126, 163, 169], oraz mieszankach betonowych [122, 137, 149]. Opóźnienie dodania tych superplastyfikatorów zmniejsza ich adsorpcję w stosunku do dozowania razem z wodą zarobową oraz zwiększa płynność zaczynu (rys 3.32 i 3.33). Optymalny moment dodania superplastyfikatorów SNF i SMF pokrywa się z początkiem okresu indukcji cementu bez domieszki (rys. 3.34) [22]. Dodawanie superplastyfikatorów SNF i SMF z opóźnieniem powoduje również, że potencjał zeta takiego zaczynu jest znacznie wyższy niż zaczynu uzyskanego w efekcie dodawania tych superplastyfikatorów jednocześnie z wodą zarobową [112].

W przypadku superplastyfikatorów PC efekt opóźnionego ich dodawania na upłynnienie zaczynu jest nieznaczny. Tablica na rys. 3.35 przedstawiająca stopień adsorpcji superplastyfikatora na cemencie w wyniku dodawania go razem z wodą lub z opóźnieniem pokazuje, że adsorpcja każdej domieszki jest zmniejszana przez opóźnione jej dozowanie, a wykresy na rys. 3.34 pokazują, że zmiana stopnia adsorpcji jest proporcjonalna do zmiany rozplwyu zaczynu.



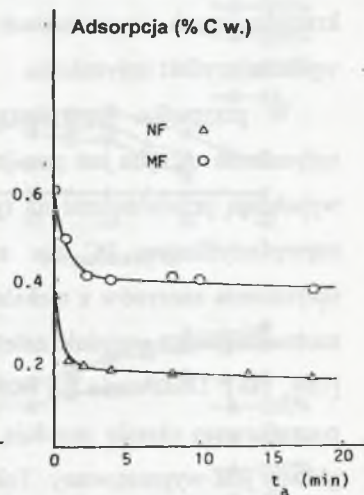
Rys. 3.32. Kinetyka adsorpcji superplastyfikatora SNF i SMF [22]

Fig. 3.32. Adsorption kinetic of SNF and SMF superplasticizer [22]



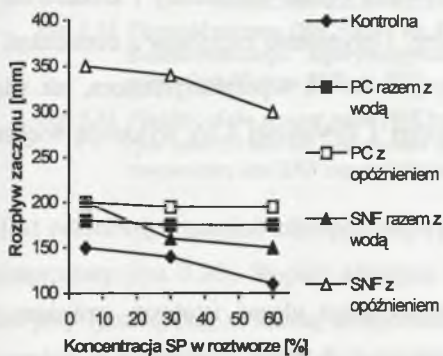
Rys. 3.33. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatora t_a na rozplwy zaczynu cementowego [22]

Fig. 3.33. Influence of time of superplasticizer addition t_a on cement paste flow [22]



Rys. 3.34. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatora t_a na stopień jego adsorpcji [22]

Fig. 3.34. Influence of time of superplasticizer addition t_a on its adsorption [22]



Rys. 3.35. Wpływ rodzaju i sposobu dodawania superplastyfikatora na stopień jego adsorpcji i rozplwy zaczynu cementowego (20°C , $W/C=0,27$) wg [170]

Fig. 3.35. Influence of kind and method of addition of superplasticizer on adsorption rate and the fluidity of cement paste (20°C , $W/C=0,27$) according [170]

Ilość domieszki adsorbowanej przez C_3A , C_3S i cement

Rodzaj SP	PC polikarboksylowy			NS naftalenowy			
	C_3A	C_3S	OPC	C_3A	C_3S	OPC	
Dawka SP (mg/g)	100	10	10	100	10	10	
Minerał adsorbujący SP	C_3A	C_3S	OPC	C_3A	C_3S	OPC	
Stopień adsorpcji (mg/g)	razem z wodą	25,4	3,9	6,6	94,3	2,6	7,0
	z opóźnieniem	25,6	4,6	6,1	20,1	2,7	5,5

Superplastyfikatory SNF lub SMF dodane równocześnie z wodą wykazują interakcję z procesem hydratacji cementu (patrz rozdział 3.4). Superplastyfikatory te, zawierające grupy sulfonowe $-SO_3^-$, silnie współdziałają z fazami glinianowymi konkurując z jonami SO_4^{2-} . Im później w stosunku do zmieszania cementu z wodą zostanie dodany superplastyfikator SNF lub SMF, tym mniej skutecznie może konkurować z jonami SO_4^{2-} i tym samym mniejsza jest jego adsorpcja na fazie C_3A . Tym samym większa jego ilość pozostaje do adsorpcji na fazach krzemianowych i produktach hydratacji powodując lepsze upłynnienie mieszanki i wydłużając efekt upłynnienia.

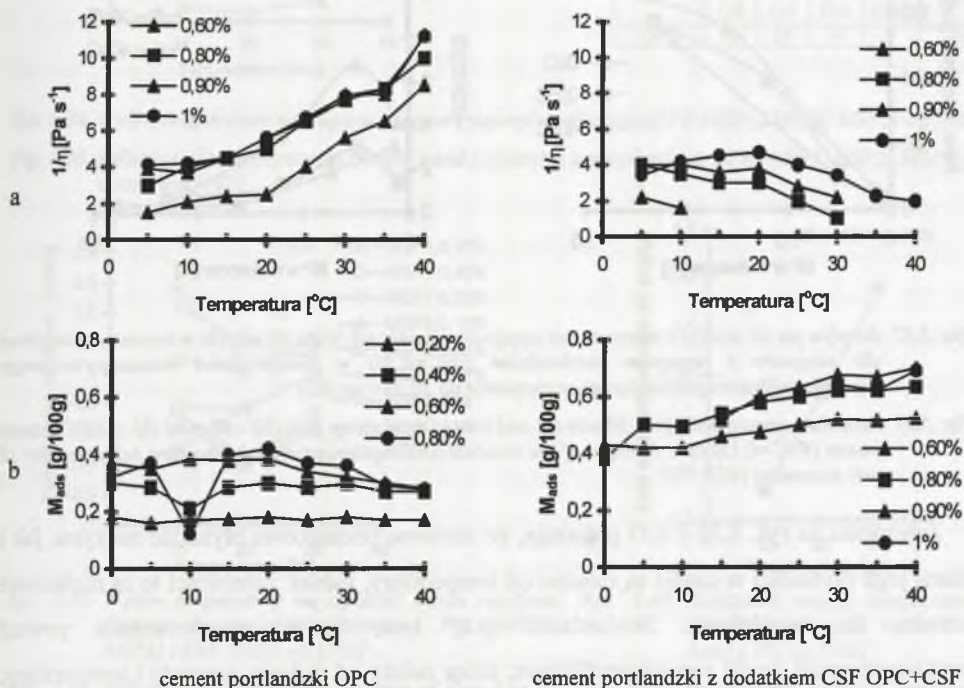
W przypadku superplastyfikatorów PC i PE wpływ opóźnionego dozowania na upłynnienie zaczynu jest pomijalny lub niekorzystny. Brak wpływu opóźnionego dozowania wyjaśniają przedstawione na rys. 3.35 zależności, z których wynika, że stopień adsorpcji superplastyfikatora PC nie zależy od sposobu jego dozowania. Pogorszenie efektu upłynnienia zaczynów z niektórymi cementami w wyniku opóźnionego dozowania PC i PE można natomiast wyjaśnić zależnością konformacji tych polimerów od siły jonowej zaczynu [169, 186]. Dodawanie ich razem z wodą zarobową powoduje, że superplastyfikatory te w początkowym okresie znajdują się w środowisku o słabej koncentracji jonów, ich łańcuch główny jest wyprostowany. Taka konformacja superplastyfikatora sprzyja zwiększonej jego adsorpcji i silnemu działaniu. Dodawanie z opóźnieniem powoduje natomiast poskręcanie łańcucha głównego i bocznych, w efekcie czego ilość adsorbowanego superplastyfikatora jest mniejsza, efekt steryczny osłabiony, a upłynnienie mieszanki słabsze (rys. 3.29).

Jak stwierdzono w [18], efekt upłynnienia jest skorelowany z pojemnością adsorpcyjną cementu (zależną od powierzchni właściwej cementu i zawartości C_3A). Przy zbyt małej dawce superplastyfikatora efekt opóźnionego dozowania będzie nieznaczny i krótkotrwały, natomiast przy odpowiednio dużej dawce pomijalny. Upłynnienie zaczynów z cementami o dużej pojemności adsorpcyjnej wymaga zwiększonych dawek superplastyfikatora, tak więc zaczyny z cementami o dużej powierzchni właściwej i zawartości C_3A wykazują większą wrażliwość na moment jego dozowania.

3.7.1.4. Wpływ temperatury

Właściwości reologiczne mieszanek betonowych mogą ulegać istotnym zmianom w wyniku zmian temperatury, a jedną z głównych przyczyn tych zmian upatruje się w zmianach efektywności działania superplastyfikatora. Pomimo to dane na temat mechanizmu działania superplastyfikatorów w różnych temperaturach są ograniczone, a systematyczne badania tego zagadnienia publikowane są dopiero od niedawna [122].

Pierwsze szersze badania wpływu temperatury od 0 do 40°C na stopień adsorpcji superplastyfikatora SNF, ciepło hydratacji i właściwości reologiczne zaczynów cementowych z cementów portlandzkiego oraz z dodatkiem CSF przedstawiono w [65]. W badaniach tych stwierdzono, że stopień adsorpcji superplastyfikatora SNF na cemencie portlandzkim spada wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy dla cementu z dodatkiem CSF obserwuje się



cement portlandzki OPC

cement portlandzki z dodatkiem CSF OPC+CSF

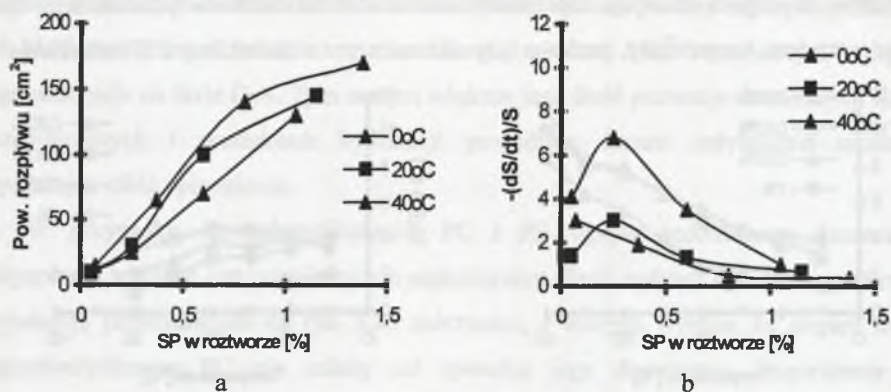
Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementów stosowanych w [65]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	
OPC	53	20	6,6	7,8	0,71	2,8	334
OPC + CSF	-	-	-	-	0,71	2,8	628

Rys. 3.36. Płynność zaczynu ($W/C=0,35$) wg RTU przy prędkości ścinania 100 obr/min po 10 min (a) i ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora po 10 min (b) w funkcji temperatury i dawki superplastyfikatora SNF wg [65]

Fig. 3.36. Fluidity of the cement paste ($W/C=0,35$) measured using RTU measured at fixed shear rate 100 rpm after 10 min (a) and amount of superplasticizer adsorbed after 10 min (b) as a function of temperature and SNF superplasticizer dosage according [65]

efekt przeciwny - stopień adsorpcji superplastyfikatora wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (rys. 3.36). Stopień adsorpcji superplastyfikatora na cemencie z dodatkiem CSF jest przy tym wyższy w każdej temperaturze niż na samym cemencie. Wyższa adsorpcja na cemencie zawierającym CSF w danej temperaturze jest spowodowana dużą powierzchnią właściwą CSF. Wzrost adsorpcji superplastyfikatora na cemencie zawierającym CSF wraz ze wzrostem temperatury w [65] wyjaśniono wpływem malejącej koncentracji jonów Ca^{2+} , która umożliwia zwiększoną adsorpcję superplastyfikatora w środowisku alkalicznym. Stwierdzono

również, że w wysokich temperaturach część superplastyfikatora może być ponownie uwolniona do roztworu, oraz potwierdzono, że superplastyfikator SNF istotnie hamuje proces hydratacji, szczególnie w wyższych temperaturach.

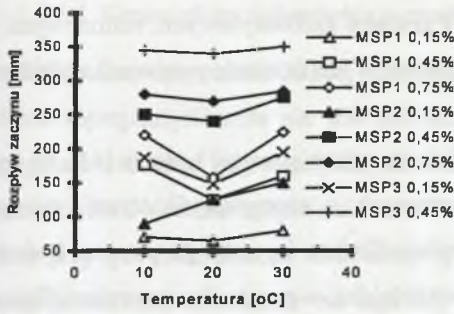


Rys. 3.37. Rozplyw po 10 min (a) i tempo zmian rozplywu w czasie od 10 do 60 min (b) mierzone miniszkiem dla zaczynów z cementem portlandzkim ($W/C=0,35$) w funkcji ilości niezadsorbowanego superplastyfikatora pozostającego w roztworze po 30 min wg [65]

Fig. 3.37. Mini slump spread area after 30 min (a) and rate of mini slump loss (10 - 60 min) (b) of OPC cement pastes ($W/C=0,35$) as a function of the residual SNF superplasticizer in the pore solution after 30 min according [65]

Zależności na rys. 3.36 i 3.37 pokazują, że zarówno początkowa płynność zaczynu, jak i zmiana jego płynności w czasie są zależne od temperatury, jednak zależności te są nieliniowe i trudne do uogólnienia. Stwierdzono przy tym, że po przekroczeniu pewnej charakterystycznej dawki superplastyfikatora, która zależy od rodzaju cementu i temperatury, płynność zaczynu zależy wprost proporcjonalnie od ilości wolnego superplastyfikatora w roztworze (rys. 3.37). Dla określonego cementu i superplastyfikatora zmiany płynności zaczynu w różnych temperaturach są konsekwencją interakcji fizycznych (powierzchnia właściwa i potencjał) i chemicznych (skład chemiczny i mineralny, reaktywność) właściwości cementu oraz dawki superplastyfikatora. Na przykład, wzrost temperatury powoduje z jednej strony przyspieszenie reakcji hydratacji, co powinno skutkować szybszą utratą upłynnienia zaczynu, jednak z drugiej strony zwiększona w wyższej temperaturze adsorpcja superplastyfikatora silniej hamuje proces hydratacji, co może się w konsekwencji przyczynić do utrzymywania upłynnienia. Autorzy w [65] stwierdzili, że zazwyczaj największa utrata płynności przy określonej dawce superplastyfikatora występuje w przedziale temperatur 5 - 20°C i maleje w wyższych temperaturach.

Wpływ superplastyfikatorów PC na upłynnienie zaczynów w przedziale temperatur od 10 do 30°C badano w [102] (rys. 3.38 - 3.42). Autorzy badaniu poddali superplastyfikatory na

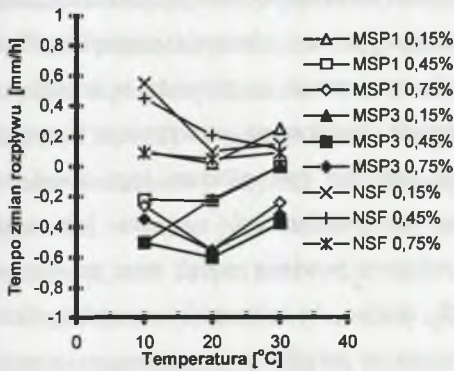


Rys. 3.38. Wpływ temperatury na rozpliw zaczynu z superplastyfikatorami PE (MSP1, MSP2, MSP3) wg [102]

Fig. 3.38. Influence of temperature on cement paste containing superplasticizers PE (MSP1, MSP2, MSP3) flow according [102]

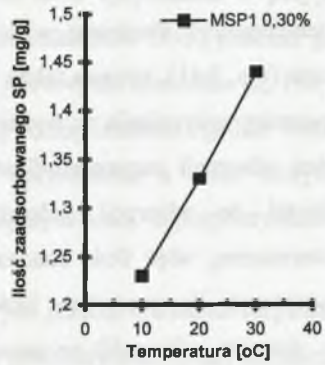
Superplastyfikator	Długość łańcuchów bocznych [mol]	Średnia masa cząsteczkowa
MSP1	9	49 100
MSP2	45	43 000
MSP3	68	43 200

Cement	Właściwości chemiczne i mineralogiczne cementu stosowanego w [102]				Pow. właściwa [m ² /kg]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
OPC	50	25	9	9	338



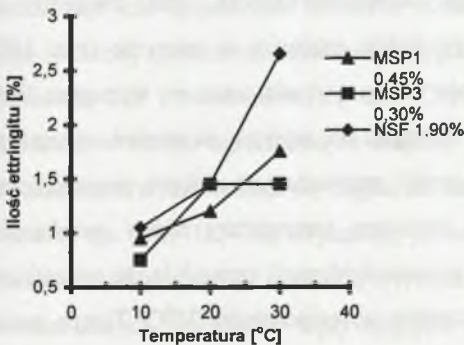
Rys. 3.39. Wpływ temperatury na szybkość zmian rozpliwu zaczynu z superplastyfikatorami PC (MSP1, MSP3) i SNF (NSF) wg [102]

Fig. 3.39. Influence of temperature on rate of flow loss of cement paste with superplasticizers PC (MSP1, MSP3) and SNF (NSF) according [102]



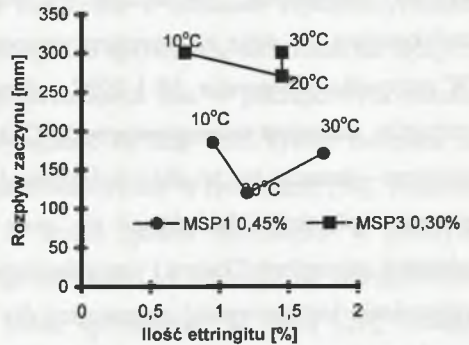
Rys. 3.40. Zależność między temperaturą a stopniem adsorpcji superplastyfikatora PC wg [102]

Fig. 3.40. Relationship between temperature and the amount of adsorption of superplasticizer PC according [102]



Rys. 3.41. Wpływ temperatury na ilość utworzonego etringitu wg [102]

Fig. 3.41. Influence of temperature on the amount of ettringite produced according [102]



Rys. 3.42. Związek pomiędzy ilością wytworzonego etringitu a rozpliwem zaczynu wg [102]

Fig. 3.42. Relationship between amount of ettringite produced and flow of cement paste according [102]

bazie metakrylowych polimerów szczipionych z grupami karboksylowymi, sulfonowymi oraz grupami polioksyetylenowymi jako łańcuchy boczne, a ich działanie porównali z działaniem superplastyfikatorów SNF i SMF.

Wyniki tego studium pokazują, podobnie jak omawiane powyżej badania [65], że wpływ temperatury na upłynnienie zaczynów cementowych z superplastyfikatorami zależy od synergicznego współdziałania adsorpcji superplastyfikatora i przebiegu procesu hydratacji. Potwierdzono również, że efekt steryczny, odpowiedzialny w przypadku superplastyfikatorów metakrylowych za dyspersję i upłynnienie cementu, w każdej temperaturze zależy od długości łańcuchów bocznych superplastyfikatora i stopnia jego adsorpcji (zwiększenie długości łańcuchów bocznych i/lub stopnia adsorpcji prowadzi do zwiększenia upłynnienia niezależnie od temperatury). Ponieważ wraz ze wzrostem temperatury adsorpcja superplastyfikatora wzrasta (rys. 3.41), wzrasta także siła odpychania sterycznego, co prowadzi w konsekwencji do poprawy upłynnienia w wyższych temperaturach. Zwiększony ze wzrostem temperatury stopień adsorpcji superplastyfikatora jest przy tym nie tyle efektem jego zwiększonej zdolności do adsorpcji (adsorpcja polimeru na powierzchni cementu jest reakcją egzotermiczną, więc ilość zaadsorbowanego polimeru powinna maleć wraz ze wzrostem temperatury), ile wzrostem ilości aktywnych miejsc do adsorpcji superplastyfikatora (tzw. centrów adsorpcji) na powierzchni cementu w wyniku przyspieszonego wzrostem temperatury procesu jego hydratacji. Biegająca reakcja hydratacji powoduje również, że łańcuchy boczne zaadsorbowanego superplastyfikatora są w miarę upływu czasu zakrywane kolejnymi warstwami jej produktów. Prowadzi to, szczególnie w przypadku polimerów o krótkich łańcuchach bocznych, do redukcji efektu sterycznego i spadku upłynnienia zaczynu. Spadek upłynnienia, niezależnie od rodzaju superplastyfikatora, jest związany ze zwiększającą się wraz ze wzrostem temperatury ilością ettringitu w zaczynie (rys. 3.42). W przypadku temperatur 10 i 20°C upłynnienie zaczynu spada wraz ze wzrostem ilości ettringitu, natomiast w temperaturze 30°C ilość ettringitu nie wpływa na stopień upłynnienia zaczynu – oznacza to, że efekt zwiększonej adsorpcji przeważa nad efektem przyspieszenia procesu hydratacji. Nakładające się wraz ze wzrostem temperatury efekty zwiększonej adsorpcji superplastyfikatora i przyspieszonego procesu hydratacji powodują, że początkowe upłynnienie jest zazwyczaj najmniejsze dla zaczynów w temperaturze 20°C. Tempo zmian rozplywu w czasie zaczynów jest jednak wyższe w temperaturze 10 i 30°C. Należy tu zwrócić uwagę, że w przypadku polimerów o długich łańcuchach bocznych wpływ temperatury na efekt działania superplastyfikatora jest nieznaczny.

3.7.1.5. Utrata efektu upłynnienia w czasie

Zwiększone upłynnienie każdej mieszanki na spoiwie cementowym uzyskane w wyniku dodania superplastyfikatora nie jest efektem trwałym i spada z upływem czasu. Jest to szczególnie widoczne, gdy superplastyfikator stosowano do upłynnienia mieszanek o niskim wskaźniku W/C – utrata upłynnienia może zachodzić w takich przypadkach bardzo szybko. Należy przy tym podkreślić, że efekt utraty upłynnienia mieszanek na spoiwach cementowych występuje zawsze, niezależnie od tego czy dodano do nich superplastyfikator, czy nie – stosowanie superplastyfikatora zmienia jedynie tempo utraty płynności. Mieszanki na spoiwie cementowym z superplastyfikatorami o różnej budowie chemicznej charakteryzują się odmiennym tempem utraty płynności. Najszybciej zanika efekt upłynnienia w przypadku stosowania superplastyfikatorów SMF, następnie superplastyfikatorów SNF, podczas gdy w przypadku superplastyfikatorów PC i PE utrata płynności jest zwykle niewielka [2, 116, 117, 118, 119, 120, 122]. W pracach niemal wszystkich badaczy rodzaj cementu zgodnie wskazuje się jako podstawowy czynnik wpływający na utratę upłynnienia, a efekt utrzymania upłynnienia w czasie jako ważne kryterium oceny kompatybilności superplastyfikatora z cementem [2, 116, 117, 118, 119, 120, 122].

Mechanizm odpowiedzialny za utratę upłynnienia nie jest jeszcze dokładnie rozpoznany i wyjaśniony, powszechnie uważa się jednak, że łączy on w sobie czynniki natury chemicznej i fizycznej [64, 120]. W okresie, w którym zachodzi utrata upłynnienia, ma miejsce niewiele reakcji chemicznych. Jak pokazano w rozdziale 3.4, w tym czasie C_3A reaguje w obecności alkaliów z gipsem, tworząc głównie różne formy ettringitu. Ettringit i inne produkty hydratacji powoli wiążą i zakrywają zaadsorbowane cząsteczki superplastyfikatora, co neutralizuje ich dyspersyjne działanie. Reakcje chemiczne z udziałem superplastyfikatora mają dla utraty upłynnienia znaczenie marginalne, spadku upłynnienia nie można też łączyć z hydratacją C_3S i tworzeniem się fazy CSH, gdyż zachodzi ona w początkowym okresie hydratacji w bardzo ograniczonym stopniu, a wytrącanie się fazy CSH byłoby związane ze zwiększonym wydzielaniem się ciepła, co nie jest obserwowane w tym czasie [54]. Niektóre badania, np. [11, 18, 70], wykazują jednak, że tempo spadku upłynnienia w pewnych warunkach słabo koreluje z ilością wytworzonego ettringitu, co wskazuje na występowanie również innych czynników wpływających na utratę upłynnienia. W pracy [26], badając procesy chemiczne odnoszące się do zachowania reologicznego przy zastosowaniu izotermicznej kalorymetrii, wskazano, że utrata upłynnienia zaczynów z superplastyfikatorem jest efektem zmniejszenia ilości wody wolnej, a nie interakcji superplastyfikatora z procesem

hydratacji. Stwierdzenie takie, które w świetle podstawowych równań reakcji chemicznych zachodzących w cemencie wydaje się oczywiste, dobrze tłumaczy wpływ C_3A na tempo utraty upłynnienia. W reakcjach z udziałem C_3A zużywana jest bardzo duża ilość wody, co szybko zmniejsza ilość wody wolnej w roztworze i powoduje spadek upłynnienia. Efekt ten jednak nie łączy się bezpośrednio z dodatkiem superplastyfikatora i dotyczy wszystkich mieszanek na spoiwach cementowych, zarówno bez, jak i z dodatkiem superplastyfikatora.

W pracy [18] upłynnienie i utrata upłynnienia zostały skorelowane ze zmianami siły jonowej zaczynu cementowego, wykazując, że większa siła jonowa przyczynia się do mniejszego upłynnienia i szybszej utraty płynności zaczynu. Siła jonowa jest zdeterminowana przede wszystkim obecnością alkaliów lub rozpuszczalnego gipsu (dwu- lub półwodnego) i alkaliów. Zbyt mała ilość alkaliów zwiększa siłę jonową, a większej sile jonowej odpowiada zmniejszony rozptyw. Przy stężeniu elektrolitu przekraczającym próg koagulacji zmniejsza się grubość warstwy dyfuzyjnej (i potencjał zeta) i powstają warunki do powstania przewagi sił przyciągania i koagulacji. Utrzymywanie upłynnienia zaczynów z superplastyfikatorem SNF i SMF w czasie przy odpowiednio dobranej ilości alkaliów i siarczanów nie zależy przy tym od ilości C_3A w cemencie. Również w badaniach [62] stwierdzono, że przy określonej, optymalnej ilości alkaliów, efekt utraty upłynnienia w czasie nie zależy od ilości C_3A (rys. 3.24). Utrata upłynnienia zależy natomiast od siły jonowej roztworu, o której decyduje zawartość rozpuszczalnych alkaliów lub rozpuszczalnych siarczanów Ca i alkaliów. Badania [69] wykazują, że w przypadku superplastyfikatorów SNF o dużej masie cząsteczkowej lepsza płynność i mniejsza utrata płynności są uzyskiwane przy większym stężeniu jonowym roztworu. Wydaje się, że przy optymalnej ze względu na upłynnienie i utratę upłynnienia ilości alkaliów wzrost siły jonowej poprawia urabialność, podczas gdy poza tym optimum może wywołać utratę upłynnienia związaną z tworzeniem się syngenitu i zmniejszeniem elektrycznej dyfuzyjnej warstwy podwójnej. Przedstawiony mechanizm utraty upłynnienia w oparciu o siłę jonową roztworu dobrze przedstawia rolę alkaliów i siarczanów w utracie efektu upłynnienia superplastyfikatorem typu SNF. Mechanizm utraty upłynnienia wydaje się jednak bardziej złożony od przedstawionego, a szereg innych badań [np. 11, 122, 143] świadczy o znaczącej dla tempa spadku upłynnienia roli zawartości C_3A w cemencie.

Siła jonowa roztworu, a dokładnie ilość jonów siarczanowych w roztworze, będąca konsekwencją zawartości gipsu i alkaliów w cemencie, ma duże znaczenie dla utraty upłynnienia mieszanek z superplastyfikatorami PC i PE. Stężenie jonów siarczanowych w roztworze znacząco wpływa na konformację superplastyfikatora - efekt ten przedstawiono szczegółowo w pkt. 3.7.1.1.2 i na rys. 3.29. Wzrost stężenia jonów siarczanowych zmniejsza

stopień adsorpcji superplastyfikatora na produktach hydratacji i tym samym efekt steryczny, co nie sprzyja podtrzymaniu upłynnienia w miarę zakrywania cząstek polimeru.

Początkowe upłynnienie mieszanki jest związane z ilością zaadsorbowanego superplastyfikatora przez cement, jednak wraz z upływem czasu i postępowaniem hydratacji ujawnia się istotny wpływ niezaadsorbowanego superplastyfikatora. Jak wskazuje szereg badań, np. [18, 22, 69], ilość niezaadsorbowanego superplastyfikatora i utrata upłynnienia są względem siebie odwrotnie proporcjonalne. Większej ilości superplastyfikatora w roztworze towarzyszy zazwyczaj znacząco mniejsza utrata upłynnienia, szybką utratą płynności w czasie charakteryzują się natomiast mieszanki z małą ilością wolnego superplastyfikatora lub z cementami o dużym wzroście stopnia adsorpcji w czasie (np. rys. 3.14, 3.15, 3.22 i 3.23). Badania te dowodzą, że efekt utrzymywania upłynnienia w czasie jest związany z ilością pozostałego w roztworze superplastyfikatora i tempem jego zużywania. Wyższe tempo zużywania superplastyfikatora i zmniejszenie jego ilości w roztworze skutkuje znaczącym spadkiem upłynnienia.

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań można sformułować następujący mechanizm utraty upłynnienia. W miarę postępu hydratacji cementu wolne cząsteczki superplastyfikatora adsorbują na produktach hydratacji, a ciągła dostępność superplastyfikatora podtrzymuje siły odpychania między ziarnami cementu, zachowując upłynnienie zaczynu. Brak wolnego superplastyfikatora sprawia natomiast, że początkowy efekt upłynnienia zanika wraz z postępowaniem hydratacji w wyniku zakrywania zaadsorbowanych cząsteczek superplastyfikatora przez powstałe produkty hydratacji.

Popularnym sposobem uzyskania odpowiedniego upłynnienia jest redozowanie superplastyfikatora. Korzystny efekt powtórnego dozowania superplastyfikatora dobrze wpisuje się w przedstawiony powyżej mechanizm utraty upłynnienia. Ponowne dodanie superplastyfikatora niweluje efekt zużycia superplastyfikatora i zbyt małej jego ilości w roztworze, ponownie zwiększając upłynnienie i z reguły przyczyniając się do stabilnego utrzymania upłynnienia w czasie. Jest to jednak działanie z technologicznego punktu widzenia niewygodne, a dla uzyskania oczekiwanych efektów konieczne jest odpowiednie dobranie dawki redozowanego superplastyfikatora, co w praktyce może być bardzo trudne.

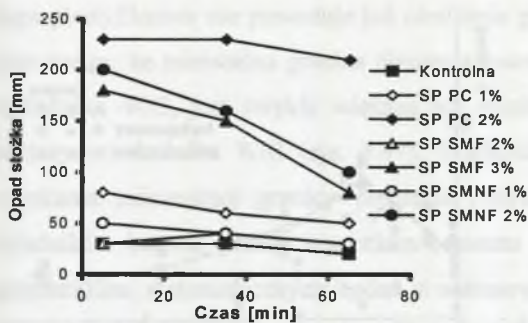
W związku z tym, w oparciu o analizę mechanizmu działania domieszek opracowano szereg sposobów na utrzymanie upłynnienia w czasie, opartych głównie na modyfikacji siły jonowej roztworu [70, 186]. Wiążą się one z dodawaniem różnych soli (np. Na_2SO_4 lub CaCl_2) w ściśle określonych, w zależności od rodzaju superplastyfikatora i cementu, ilościach. Metody te szczegółowo omówiono wcześniej, jednak ich znaczenie praktyczne jest

dyskusyjne. Precyzyjna modyfikacja siły jonowej możliwa w warunkach laboratoryjnych, w warunkach praktycznych, choćby ze względu na brak szczegółowych danych o faktycznych właściwościach stosowanych cementów i superplastyfikatorów, jest bardzo trudna do przeprowadzenia. Stosowanie dodatkowej domieszki komplikuje również proces mieszania i zmniejsza jego wydajność. Nieokreślony, a przy tym potencjalnie szkodliwy (np. zwiększenie ilości jonów chlorkowych), jest również wpływ tych soli na trwałość betonu.

Inną z metod przeciwdziałania przyspieszonej utracie urabialności jest stosowanie polimeru reaktywnego [43]. Polimer taki ujawnia swoje właściwości dyspergujące w środowisku alkalicznym. W wyniku stopniowej hydrolizy prekursora dostarczane są jonowe cząsteczki dyspergatora, które kompensują typowe dla tradycyjnych SP zmniejszanie się w czasie efektu upłynnienia. Czas potrzebny do uaktywnienia reaktywnego superplastyfikatora pozwala także na zneutralizowanie C_3A drobnokrystalicznym ettringitem, co zmniejsza zużycie domieszki. Skuteczne stosowanie reaktywnego polimeru zależy od określenia czasu jego konwersji. W [48] stwierdzono, że jest on zależny od koncentracji alkaliów, temperatury i wielkości ziaren cementu. W praktyce określenie czasu konwersji jest trudne, co sprawia, że reaktywne polimery upłynniają mieszankę w sposób nieprzewidywalny i trudny do kontroli. W związku z tym nie znalazły one szerszego zastosowania.

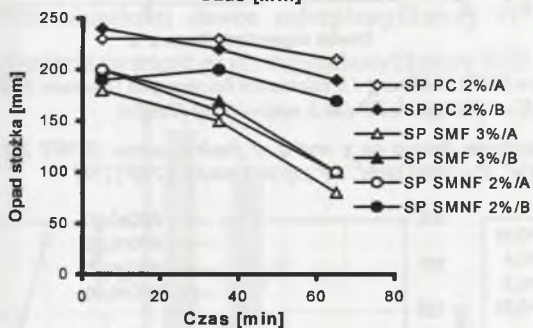
3.7.2. Badania wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki betonowej

Wpływ superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki betonowej określany jest najczęściej za pomocą standardowych testów urabialności: stożka opadu, rozplwy stożka lub, rzadziej, testami niestandardowymi: wpływu w aparacie V-box czy przepływu w aparacie L-box. W szeregu prac, np. [35, 49, 145, 152, 154, 159, 160, 171, 174], wykazano, że testy te, jako jednopunktowe, są fizycznie niejednoznaczne i pozwalają na zgrubne określenie co najwyżej jednego z parametrów reologicznych. Tym samym testy te nie są adekwatne do pomiaru właściwości reologicznych mieszanek z superplastyfikatorami, a wartość poznawcza i przydatność praktyczna wyników badań efektów działania superplastyfikatorów uzyskanych tymi testami ograniczona. Ponieważ metody te są jednak powszechnie stosowane w praktyce, i często oceniane jako skuteczne, ich szerszą dyskusję wraz z określeniem możliwego zakresu zastosowania przedstawiono w rozdziale 5. Ze względu na fizyczną niejednoznaczność w niniejszej pracy nie przedstawiono szczegółowo i nie uwzględniono dorobku badawczego w zakresie efektów działania superplastyfikatorów uzyskanych z wykorzystaniem testów technicznych urabialności. Dokładne informacje w tym



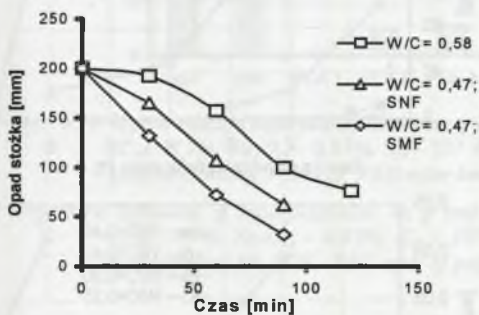
Rys. 3.43. Wpływ rodzaju i dawki superplastyfikatora na opad stożka mieszanki betonowej o $W/C = 0,55$ wg [142]

Fig. 3.43. Influence of superplasticizer type and content on slump of fresh concrete with $W/C = 0,55$ after [142]



Rys. 3.44. Wpływ rodzaju i momentu dozowania superplastyfikatora na opad i utratę opadu mieszanki betonowej o $W/C = 0,55$ wg [142] (procedura A - SP razem z wodą zarobową; procedura B - SP z opóźnieniem 1 min)

Fig. 3.44. Influence of superplasticizer type and addition method on slump and slump loss of fresh concrete of $W/C = 0,55$ after [142] (procedure A - SP added with water; procedure B - SP addition delayed 1 min)



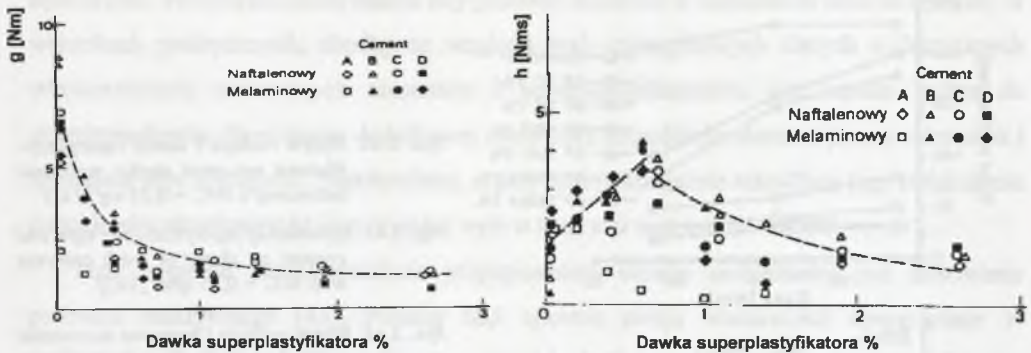
Rys. 3.45. Zakres zmian opadu stożka w czasie mieszanek o identycznym opadzie stożka bez i z superplastyfikatorem SNF i SMF wg [90]

Fig. 3.45. Range of changes of slump in time of fresh concretes of similar initial slump without and with SNF and SMF superplasticizers after [90]

zakresie zostały podsumowane w pracach [23, 49, 98, 104, 122, 124], a najważniejsze efekty stosowania superplastyfikatorów określone za pomocą opadu stożka przedstawiono przykładowo na rys. 3.43 – 3.45.

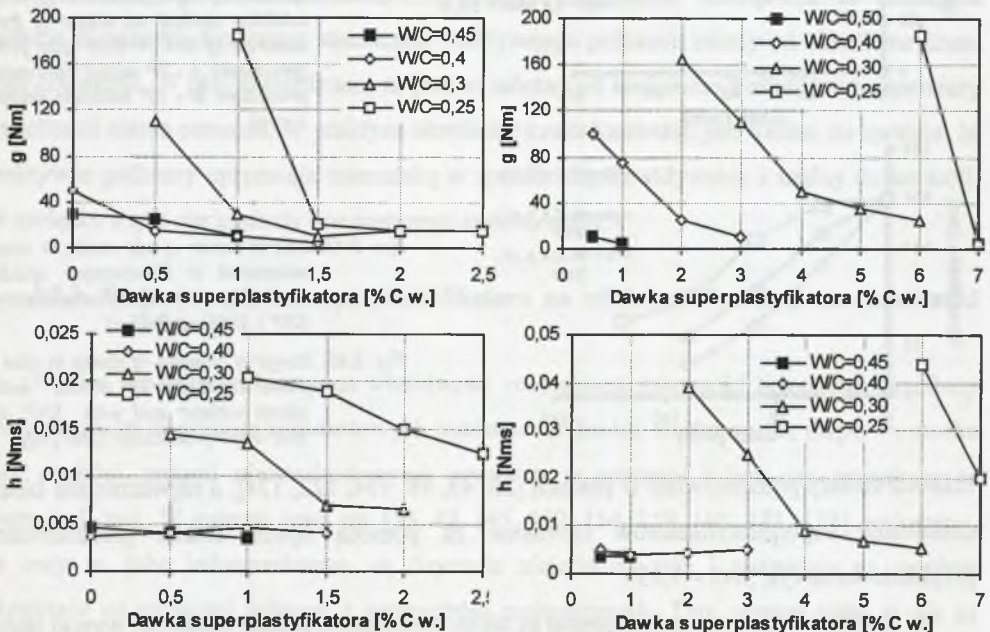
W źródłach literaturowych dostępne są także, stosunkowo jednak nieliczne, wyniki badań efektów działania superplastyfikatorów uzyskanych metodami reometrycznymi [np. 13, 17, 36, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 56, 68, 77, 80, 83, 92, 99, 121, 138, 139, 141, 152, 159, 164, 173].

Dodanie superplastyfikatora powoduje zawsze silne zredukowanie granicy płynięcia (wartości g) (rys. 3.46, 3.47, 3.48). Zakres tych zmian zależy głównie od wskaźnika W/C , rodzaju i dawki superplastyfikatora oraz momentu jego dozowania. Im niższy wskaźnik W/C w mieszance, tym efekt działania tej samej dawki domieszki jest większy, a zakres możliwej redukcji granicy płynięcia (wartości g) rośnie, przy konieczności stosowania jednak



Rys. 3.46. Wpływ dawki superplastyfikatorów typu SNF i SMF na g i h mieszanek betonowych (Reometr TPWT Mk II, C – 279 kg/m³, W – 195 kg/m³, K – 1890 kg/m³, PP (do 3 mm) – 42%) [159]

Fig. 3.46. Influence of SNF and SMF superplasticizer dosage on g and h of fresh concrete (TPWT Mk II rheometer, C – 279 kg/m³, W – 195 kg/m³, K – 1890 kg/m³, PP (up to 3 mm) – 42%) [159]



Rys. 3.47. Wpływ dawki superplastyfikatora typu SNF na g i h mieszanek betonowych o różnym W/C (ROD-1E, C – 335 kg/m³, K – 1900 – 2120 kg/m³) [36]

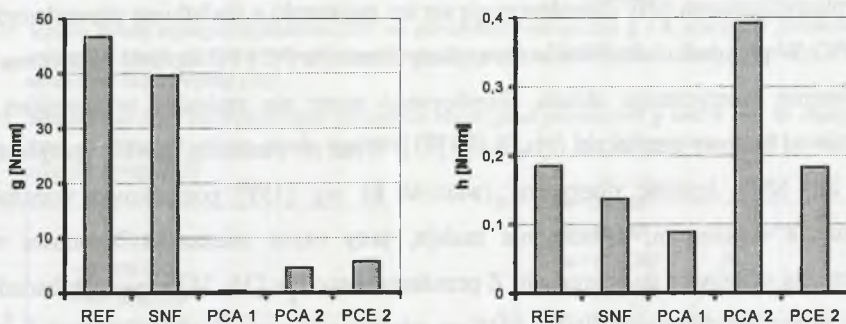
Rys. 3.48. Wpływ dawki superplastyfikatora typu SMF na g i h mieszanek betonowych o różnym W/C (ROD-1E, C – 335 kg/m³, K – 1900 – 2120 kg/m³) [36]

Fig. 3.47. Influence of SNF superplasticizer dosage on changes of g and h of different W/C ratio fresh concrete (ROD-1E, C – 335 kg/m³, K – 1900 – 2120 kg/m³) [36]

Fig. 3.48. Influence of SMF superplasticizer dosage on changes of g and h of different W/C ratio concrete (ROD-1E, C – 335 kg/m³, K – 1900 – 2120 kg/m³) [36]

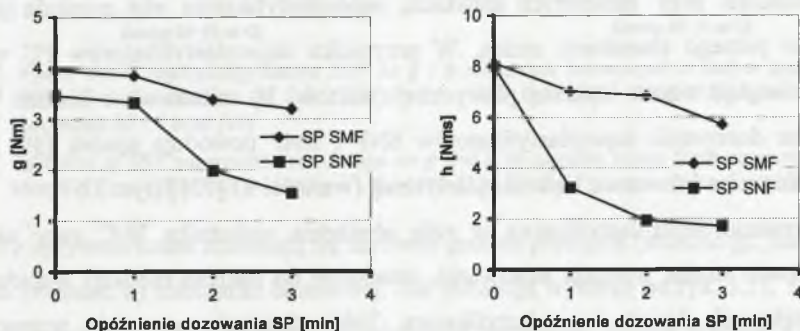
zwiększonych dawek domieszki. Wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora przy stałym wskaźniku W/C granica płynięcia (wartość g) mieszanki betonowej szybko maleje do minimalnej wielkości. Po osiągnięciu tego minimum dalsze zwiększanie dawki

superplastyfikatora nie powoduje już obniżania granicy płynięcia (wartości g). Zwraca przy tym uwagę, że minimalna granica płynięcia (wartość g), jaką można uzyskać przy niższym wskaźniku W/C, jest zwykle większa niż minimalna granica płynięcia (wartość g) przy wyższym wskaźniku W/C (rys. 3.47). Wielkość dawki superplastyfikatora konieczna do uzyskania minimalnej granicy płynięcia (wartości g) również zależy od właściwości składników betonu, przede wszystkim cementu [45, 46]. Zagadnienia te nie były jednak przedmiotem systematycznych badań z zastosowaniem reometrycznego testu urabialności. Przy określonej dawce superplastyfikatory PC i PE znacząco silniej redukują granicę płynięcia (wartość g) niż superplastyfikatory SNF (a więc i SMF) [83] (rys. 3.49). Opóźnione



Rys. 3.49. Wpływ rodzaju superplastyfikatora na g i h zapraw cementowych (Viskomat PC, C/P = 1:1, CEM I (C_3A - 7,7%, Na_2O_{eq} - 0,93%, S_{w1} - 337 m^2/kg); W/C = 0,44; SP 1%, PCA - SP polikarboksylowo-polisulfonowy, PCE - SP PEG-ester kwasu polikarboksylowego) [83]

Fig. 3.49. Influence of superplasticizer on g and h of fresh mortars. (Viskomat PC, C/P = 1:1, CEM I (C_3A - 7,7%, Na_2O_{eq} - 0,93%, S_{w1} - 337 m^2/kg); W/C = 0,44; SP 1%, PCA - polycarboxylate-polysulfonate SP, PCE - PEG-ester of polycarboxylate acid SP) [83]



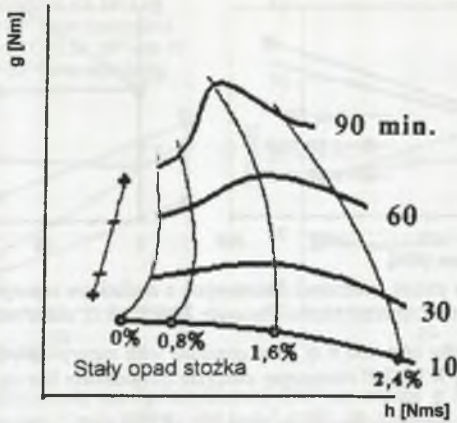
Rys. 3.50. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SNF i SMF na g i h mieszanek betonowych (ROD-1E; CEM I 42,5 - 500 kg/m^3 , CSF - 50 kg/m^3 , K - 1900 kg/m^3 , SP typu SNF - 5% C wagowo, SP typu SMF - 5% C wagowo) [49, 149]

Fig. 3.50. Influence of superplasticizers SNF and SMF addition moment on g and h of fresh concrete (ROD-1E; CEM I 42,5 - 500 kg/m^3 , CSF - 50 kg/m^3 , K - 1900 kg/m^3 , SP - 5% C by weight) [49, 149]

dozowanie superplastyfikatorów SNF i SMF powoduje obniżenie granicy płynięcia (wartości g) (rys. 3.50). W przypadku superplastyfikatora PC opóźnione dozowanie obniża, nie zmienia, lub nieznacznie zwiększa granicę płynięcia (wartość g) [48, 147, 121] (rys. 6.32).

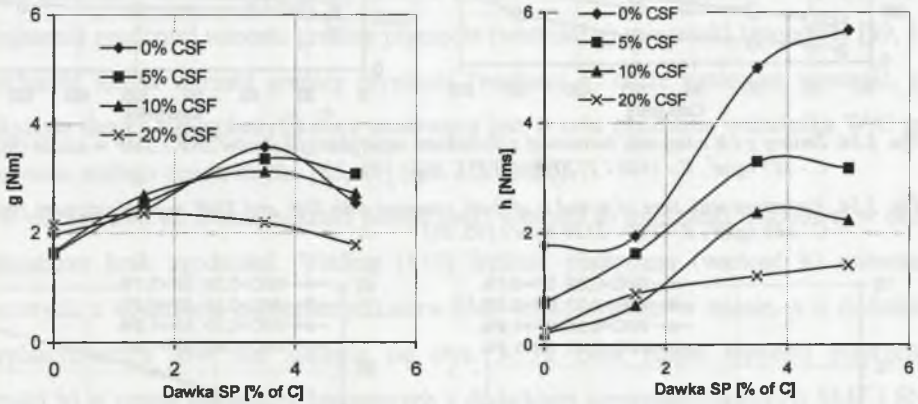
Dodanie superplastyfikatora do mieszanki betonowej powoduje wzrost, brak zmian lub spadek lepkości plastycznej (wartości h) (rys. 3.46, 3.47, 3.48, 3.49). Zakres i charakter tych zmian zależy od wskaźnika W/C, dawki i rodzaju superplastyfikatora, jednak dotychczasowe badania nie pozwalają na jednoznaczne uogólnienie tych trendów. Zwykle jednak lepkość plastyczna (wartość h) mieszanek z superplastyfikatorami SMF jest większa niż mieszanek z superplastyfikatorami SNF. Większą lepkością plastyczną (wartością h) niż mieszanki z superplastyfikatorem SNF charakteryzują się też mieszanki z dodatkiem superplastyfikatorów PE i PC. W przypadku stosowania superplastyfikatorów PC i PE lepkość plastyczna (wartość h) pomimo identycznego składu chemicznego może się zmieniać w szerokim zakresie zależnie od budowy cząsteczki (rys. 3.49) [83]. Wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora SNF lub SMF lepkość plastyczna (wartość h) wg [159] początkowo wzrasta, aż do osiągnięcia maksimum, a następnie maleje, przy czym mieszanka betonowa wykazuje zwiększoną skłonność do segregacji. Z przedstawionych w [35, 36] szerokich badań wpływu dawki superplastyfikatorów SNF i SMF na właściwości reologiczne mieszanek betonowych wynika natomiast, że wzrost jego dawki nie powoduje większych zmian lepkości plastycznej (wartości h) w mieszankach o wysokim W/C. Spadek lepkości plastycznej (wartości h), szczególnie gwałtowny w przypadku stosowania superplastyfikatora SMF, obserwowano w przypadku mieszanek betonowych o niskim wskaźniku W/C i dużych dawkach domieszki. Brak oznaczeń przy mniejszych dawkach superplastyfikatora nie pozwala jednak na określenie pełnego charakteru zmian. W przypadku superplastyfikatorów PC wzrost ich dawki powoduje wzrost lepkości plastycznej (wartości h) mieszanek o niskim W/C [48]. Opóźnione dozowanie superplastyfikatorów SNF i SMF powoduje spadek [49, 149] (rys. 3.50), brak zmian lub wzrost lepkości plastycznej (wartości h) [121] (rys. 3.57).

Stosowanie superplastyfikatora w celu obniżenia wskaźnika W/C przy zachowaniu stałego opadu stożka wymaga stosowania, stosownie do zakresu redukcji wskaźnika W/C, coraz większych dawek superplastyfikatora. Takie działanie powoduje wzrost lepkości plastycznej (wartości h) mieszanki betonowej, co pokazują wykresy przedstawione na rys. 3.51 oraz 3.52. Według [45] lepkość plastyczna (wartość h) rośnie przy niemal stałej granicy płynięcia (wartości g) (rys. 3.51), natomiast według [49, 138] granica płynięcia (wartość g) również wzrasta, proporcjonalnie do wzrostu lepkości plastycznej (wartości h) i dawki superplastyfikatora (rys. 3.52).



Rys. 3.51. Wpływ dawki superplastyfikatora SNF na parametry reologiczne g i h mieszanki betonowej i ich zmiany w czasie przy stałym wyjściowym opadzie stożka (TPWT Mk II, brak informacji o składzie mieszanek betonowych) [45]

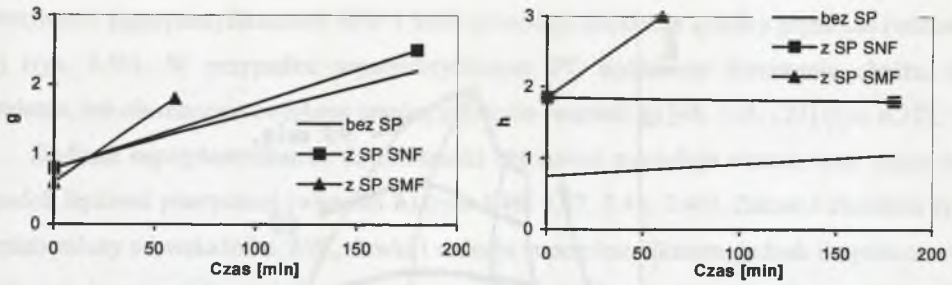
Fig. 3.51. Influence of SNF superplasticizer dosage on rheological parameters g and h and its changes with time of constant slump fresh concrete (TPWT Mk II; no information about concrete mix proportioning) [45]



Rys. 3.52. Wpływ dawki superplastyfikatora SNF na g i h mieszanek betonowych o stałym opadzie stożka (ROD-1E; opad stożka - 17 cm; CEM I 42,5 - 500 kg/m³, K - 1900-2120 kg/m³, opóźnienie dozowania SP - 1 min) [49]

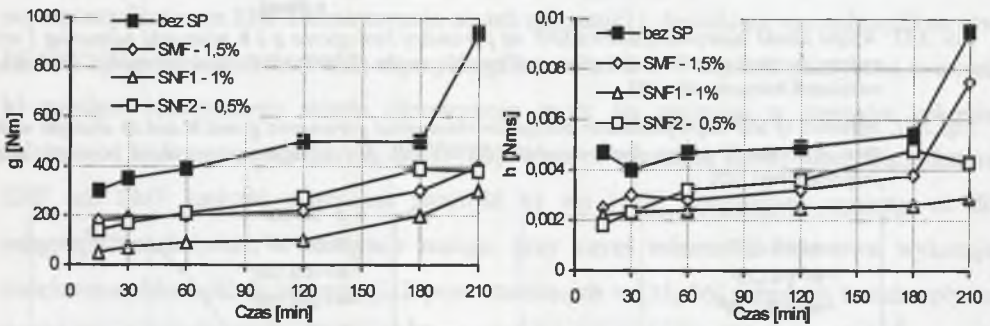
Fig. 3.52. Influence of SNF superplasticizer dosage on g and h of constant slump fresh concrete (ROD-1E; slump - 17 cm; CEM I 42,5 - 500 kg/m³, K - 1900-2120 kg/m³, SP dosage delay - 1 min) [49]

Wraz z upływem czasu zmieniają się zarówno granica płynięcia (wartość g), jak i lepkość plastyczna (wartość h) mieszanki betonowej. Jak pokazują wykresy na rys. 3.51, 3.52, 3.54, 3.55, 3.56, granica płynięcia (wartość g) mieszanki betonowej zawsze wzrasta z upływem czasu. Według [34, 35 i 159] tempo wzrostu granicy płynięcia (wartość g) w mieszankach betonowych bez superplastyfikatora i z superplastyfikatorem SNF jest zbliżone (rys. 3.52, 3.53). W przypadku mieszanki z superplastyfikatorem SMF tempo wzrostu granicy płynięcia (wartości g) jest 2-krotnie szybsze niż w przypadku mieszanek z superplastyfikatorem SNF.



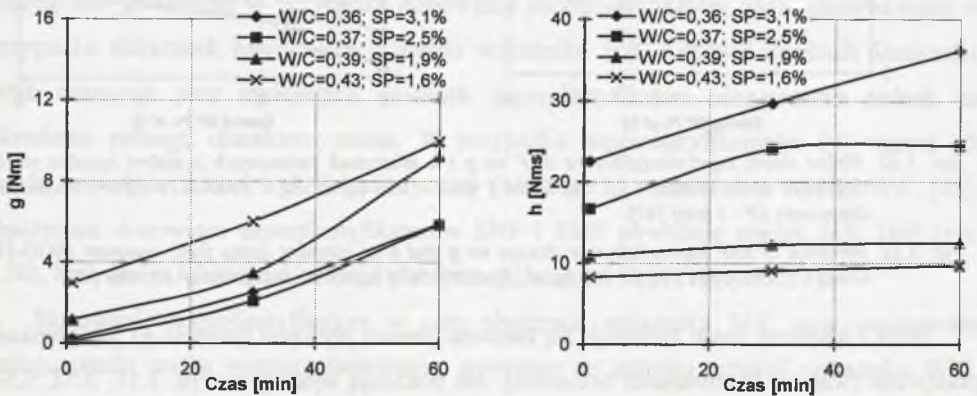
Rys. 3.53. Zmiany g i h w czasie mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatorów SNF i SMF o tym samym wyjściowym opadzie stożka (Reometr TPWT Mk II, skład mieszanki jak na rys. 3.46) [159]

Fig. 3.53. Changes with time of g and h of fresh concrete with superplasticizers SNF and SMF and the same initial slump (TPWT Mk II rheometer, concrete composition like on Fig. 3.46) [159]



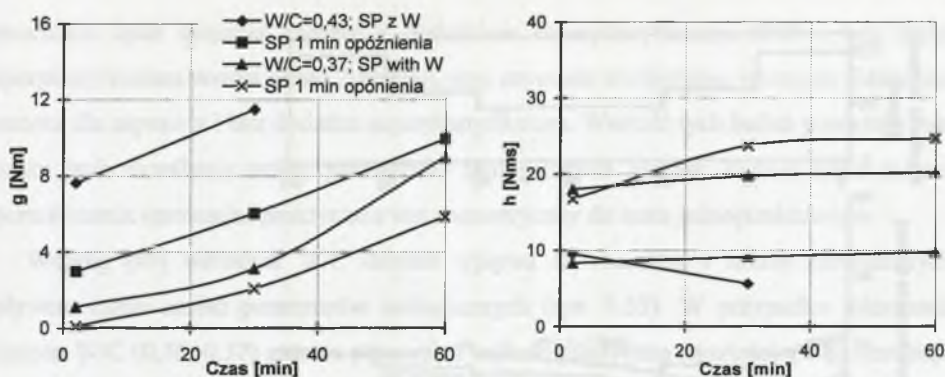
Rys. 3.54. Zmiany g i h mieszanki betonowej z dodatkiem superplastyfikatorów SNF i SMF w czasie (ROD-1E, C - 335 kg/m³, K - 1900 - 2120 kg/m³) [35, 36]

Fig. 3.54. Variations with time of g and h of fresh concrete with SNF and SMF superplasticizers (ROD-1E, C - 335 kg/m³, K-1900 - 2120 kg/m³) [35, 36]



Rys. 3.55. Wpływ dawki superplastyfikatora SNF i wskaźnika W/C na zmiany g i h w czasie mieszanek betonowych o wyjściowym opadzie stożka 20 cm (BML Viscometer; C typu HS65 - 400 kg/m³, CSF - 20 kg/m³, K - 1900 kg/m³, opóźnienie dozowania SP - 1 min) [49]

Fig. 3.55. Influence of superplasticizer dosage and W/C ratio on g and h changes of fresh concretes of initial slump 20 cm (BML Viscometer; C type HS65 - 400 kg/m³, CSF - 20 kg/m³, K - 1900 kg/m³, SP dosage delay - 1 min) [49]



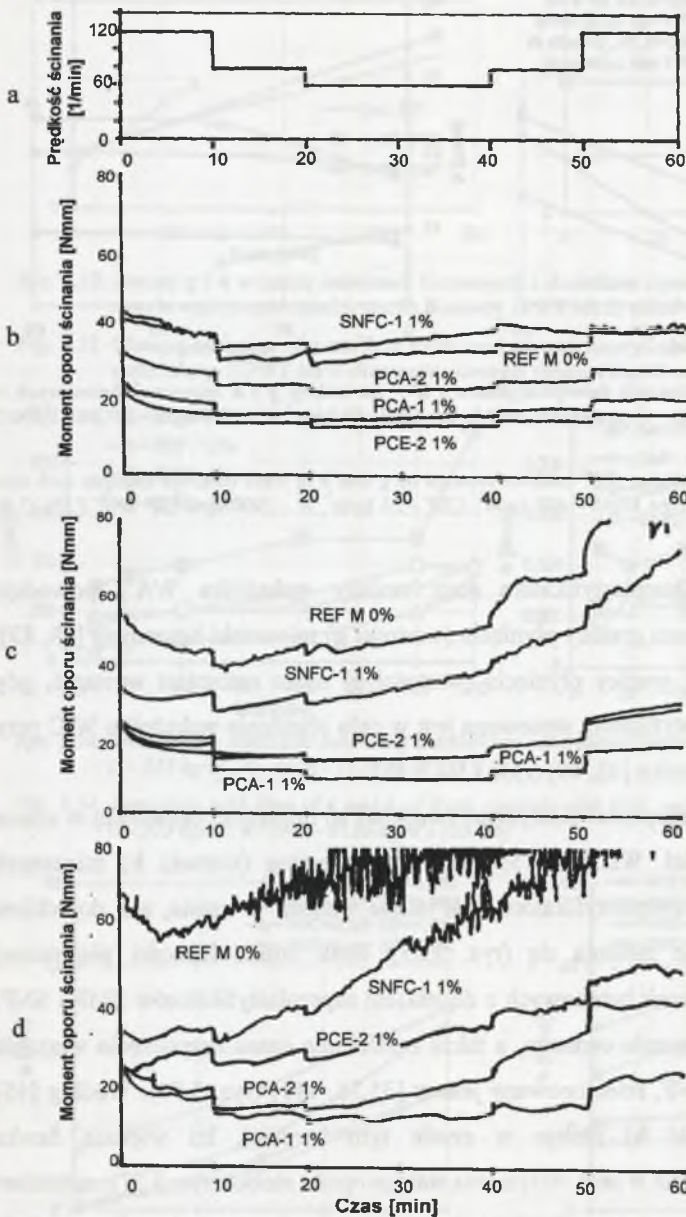
Rys. 3.56. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatora SNF na zmiany g i h mieszanek betonowych w czasie (BML Viscometer; C typu HS65 - 400 kg/m³, CSF - 20 kg/m³, K - 1900 kg/m³, SP SNF 2,5% C wagowo) [49]

Fig. 3.56. Influence of superplasticizer SNF addition moment on g and h of fresh concrete changes with time (BML Viscometer; C type HS65 - 400 kg/m³, CSF - 20 kg/m³, K - 1900 kg/m³, SP SNF 2,5% C by weight) [49]

Zwiększenie dawki superplastyfikatora (bez zmiany wskaźnika W/C) powoduje zmniejszenie prędkości wzrostu granicy płynięcia (wartości g) mieszanki betonowej [49, 83]. Zwiększenie tempa wzrostu granicy płynięcia (wartości g) może natomiast wystąpić, gdy zwiększona dawka superplastyfikatora stosowana jest w celu obniżenia wskaźnika W/C przy zachowaniu stałego opadu stożka [45, 49] (rys. 3.50, 3.55).

W odniesieniu do zmian lepkości plastycznej (wartości h) mieszanki betonowej w czasie w literaturze brak zgodności. Według [159] lepkość plastyczna (wartość h) mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatora SMF silnie wzrasta w czasie, a z dodatkiem superplastyfikatora SNF nie zmienia się (rys. 3.53). Brak zmian lepkości plastycznej (wartości h) w czasie mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatorów SMF i SNF, aż do czasu rozpoczęcia wiązania cementu, a także opóźnienie czasu rozpoczęcia wiązania przez superplastyfikatory SNF, relacjonowany jest w [35,36, 141] (rys. 3.54). Według [46] lepkość plastyczna (wartość h) maleje w czasie tym bardziej, im większa dawka superplastyfikatora była dodana w celu otrzymania stałego opadu stożka (rys. 3.51), natomiast według [49] przeciwnie - wzrasta tym bardziej, im większa dawka superplastyfikatora była zastosowana (rys. 3.55). Różnice w charakterze i intensywności zmian mogą wynikać ze zróżnicowania zastosowanych cementów i superplastyfikatorów oraz ze zróżnicowania składów badanych mieszanek, ale szczegółowa ich dyskusja jest utrudniona brakiem pełnej informacji w tym zakresie.

Zakres zmian momentu oporu ścinania zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów PC i PE w czasie 60 min wg [83] jest w temperaturze 20°C pomijalny (rys. 3.57). W tych samych



Składniki [%]	Cement	
	A	B
SiO ₂	21,65	20,54
Al ₂ O ₃	5,00	5,28
Fe ₂ O ₃	3,27	2,91
CaO	63,85	63,16
SO ₃	1,57	2,20
MgO	2,17	1,58
Na ₂ O _{eq}	1,20	1,00
C ₃ S	49,4	43,2
C ₂ S	24,8	26,3
C ₃ A	7,7	9,0
C ₄ AF	9,9	8,9
CaSO ₄	2,7	3,7
Pow. właściwa [m ² /kg]	437	349

Rys. 3.57. Wpływ rodzaju superplastyfikatora (wg rys. 3.48), składu cementu oraz temperatury na zmiany momentu oporu ścinania zapraw w czasie (Viskomat PC, skład zapraw wg rys. 3.48) [83]: a - procedura pomiaru stosowana w badaniach; b - wpływ superplastyfikatorów na moment oporu ścinania zapraw z cementem A w temperaturze 20°C; c - wpływ superplastyfikatorów na moment oporu ścinania zapraw z cementem B w temperaturze 20°C; d - wpływ superplastyfikatorów na moment oporu ścinania zapraw z cementem B w temperaturze 35°C

Fig. 3.57. Influence of superplasticizer type (acc. Fig. 3.48), cement composition and temperature on mortars shear stress development with time (Viskomat PC, mortars composition acc. Fig. 3.48) [83]: a - measurement procedure used in tests; b - influence of superplasticizers on shear stress of mortars with cement A in temperature 20°C; c - influence of superplasticizers on shear stress of mortars with cement B in temperature 20°C; d - influence of superplasticizers on shear stress of mortars with cement B in temperature 35°C

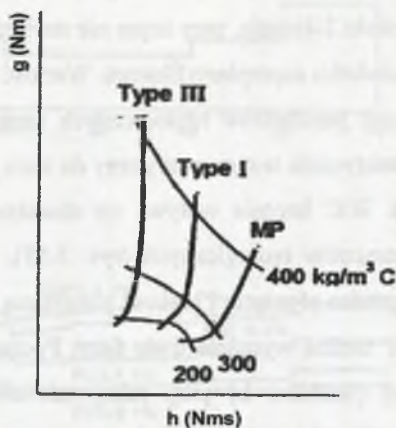
warunkach opór ścinania zapraw z dodatkiem superplastyfikatora SNF i bez dodatku superplastyfikatora wzrósł około 2-krotnie, przy czym nie stwierdzono istotnych różnic tempa wzrostu dla zapraw z i bez dodatku superplastyfikatora. Wartość tych badań poważnie jednak obniża brak określenia zmian parametrów reologicznych zapraw. Pomiar tylko momentu oporu ścinania sprowadza praktycznie test reometryczny do testu jednopunktowego.

Według [49] wskaźnik W/C istotnie wpływa na charakter i zakres zachodzących z upływem czasu zmian parametrów reologicznych (rys. 3.55). W przypadku mieszanek o niższym W/C (0,36; 0,37) granica płynięcia i lepkość plastyczna (wartości **g** i **h**) wzrastają w czasie, przy czym wyróżnić można wyraźnie dwie fazy. Początkowo zachodzi intensywny wzrost lepkości plastycznej (wartości **h**) przy relatywnie niewielkim wzroście granicy płynięcia (wartości **g**). Po 30 minutach następuje intensywny wzrost granicy płynięcia (wartości **g**) przy niewielkich już zmianach lepkości plastycznej (wartości **h**). W przypadku mieszanek o wyższym W/C (0,39; 0,43) wraz z upływem czasu obserwuje się praktycznie tylko wzrost granicy płynięcia (wartości **g**); wzrost lepkości plastycznej (wartości **h**) jest bardzo niewielki.

Opóźnienie momentu dozowania superplastyfikatora SNF redukuje zakres zmian granicy płynięcia (wartości **g**) w czasie, czemu nie towarzyszą istotne zmiany zakresu wzrostu lepkości plastycznej (wartości **h**) [49] (rys. 3.56).

Przedstawione w [83] wyniki badań wykazują istotny wpływ temperatury na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami SNF i PC. Wzrost temperatury powoduje istotny wzrost oporu ścinania mieszanki, a zakres tego wzrostu zależy od rodzaju cementu i superplastyfikatora (rys. 3.57). W badaniach tych nie określono jednak zmian parametrów reologicznych zapraw pod wpływem temperatury i z upływem czasu, co znacząco obniża ich wartość poznawczą.

Wykresy na rysunkach 3.46, 3.57, 3.58 potwierdzają istotny wpływ rodzaju i składu chemicznego cementu na efekty działania superplastyfikatora i na zmiany parametrów reologicznych mieszanki betonowej z upływem czasu. Wolniejsze tempo wzrostu granicy płynięcia i lepkości plastycznej (wartości **g** i **h**) obserwowano dla mieszanek betonowych z cementem o niskiej zawartości C_3A [83, 159, 99]. Stosowanie cementów o większej miąższości powoduje, że przy takim samym składzie wzrasta granica płynięcia (wartość **g**), a maleje lepkość plastyczna (wartość **h**) mieszanki betonowej [45]. Wpływ składu i właściwości fizycznych cementu na parametry reologiczne mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatora nie był jednak dotychczas przedmiotem systematycznych badań z zastosowaniem testu reometrycznego.



Rys. 3.58. Wpływ rodzaju i ilości cementu na właściwości reologiczne mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatora (BML Viscometer, brak informacji o składzie mieszanki betonowej) [46]

Fig. 3.58. Influence of cement type and content on rheological properties of fresh concrete with superplasticizer addition (BML Viscometer, no information about concrete mix proportioning) [46]

Podsumowując, dostępne dane literaturowe odnoszą się przede wszystkim do wpływu superplastyfikatorów SNF i SMF na właściwości reologiczne mieszanek. Wpływ tych superplastyfikatorów jest stosunkowo szeroko rozpoznany, jednak zaprezentowane wyniki badań pokazują, że brak pełnej zgodności co do charakteru ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanki betonowej i ich zmiany w czasie, a uzyskiwane wyniki są często przeciwstawne. Możliwość szerszej analizy i próba uogólnienia efektów działania superplastyfikatorów SNF i SMF na bazie dostępnych danych są ograniczone stosowaniem różnych metod badawczych (a szczególnie różnych reometrów i różnych procedur pomiarowych), różnicami pomiędzy właściwościami składników i składami stosowanych w badaniach mieszanek, a także często brakiem kompletnych informacji w tym zakresie.

Ilość dostępnych danych o efektach działania superplastyfikatorów PC i PE, a więc generacji superplastyfikatorów wprowadzonych do praktyki stosunkowo niedawno, jest bardzo niewielka. Nieliczne badania wskazują na znacząco większą efektywność ich działania, a przy tym, co szczególnie istotne, na odmienny od superplastyfikatorów SNF czy SMF charakter ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanek. Zwracają również uwagę znaczące różnice pomiędzy efektywnością działania superplastyfikatorów PC o zbliżonym składzie chemicznym (rys. 3.57). Z punktu widzenia kształtowania urabialności dotkliwy jest również brak bardziej szczegółowych i systematycznych danych o wpływie rodzaju i właściwości chemicznych i fizycznych cementu oraz temperatury na efekty działania różnych rodzajów superplastyfikatorów.

Ze względu na ścisły związek efektów działania superplastyfikatora i właściwości cementu, ustalenie kompatybilnego układu cement - superplastyfikator stanowi o efektywnym kształtowaniu urabialności, zwłaszcza w przypadku nowych generacji betonów. Obecnie kompatybilność tego układu wyznaczana jest najczęściej na zaczynach cementowych za pomocą testu Marsha. Kompatybilne mieszanki cementu i superplastyfikatora wykazują, przy określonym wskaźniku W/C i dawce domieszki, mniejsze czasy wypływu i tylko małe zwiększenie czasu wypływu między badaniami po 5 i 60 min po zmieszaniu. Test Marsha umożliwia również wyznaczenie tzw. optymalnej dawki superplastyfikatora, poza którą wzrost dawki superplastyfikatora nie wpływa już na zwiększenie upłynnienia zaczynu. Optymalna dawka ustalona w ten sposób jest jednak z reguły bardzo wysoka i znacząco odbiega od dawek stosowanych w mieszance betonowej, w związku z czym informacja o jej wielkości ma ograniczone znaczenie praktyczne. Potrzeba traktowania testu kompatybilności jako podstawowego źródła danych do kształtowania urabialności superplastyfikatorem (patrz rozdz. 4 i 5) oraz niewielka przydatność badań zaczynów i testów jednopunktowych do określania wpływu superplastyfikatorów na właściwości mieszanki betonowej powoduje potrzebę stosowania doskonalszych metod. Zdaniem autora, optymalne w relacji koszt – efekt jest badanie kompatybilności reometrycznym testem urabialności na zaprawach. Sposób ten szczegółowo przedstawiono, wykazując jego przydatność do tego celu, w rozdziale 5 pracy.

3.8. WPŁYW SUPERPLASTYFIKATORA NA WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ I BETONU - EFEKTY DRUGORZĘDNE

Dodanie superplastyfikatora zwykle opóźnia czasy początku i końca wiązania cementów i zapraw [47, 104, 122, 148]. Opóźnienie wiązania zależy od rodzaju cementu oraz rodzaju i dawki superplastyfikatora i jest szczególnie duże dla cementów o niskiej zawartości C_3A , przy stosowaniu superplastyfikatorów typu PC i PE oraz w przypadku dużych dawek superplastyfikatora [47, 50]. Czasy wiązania są silnie zależne od temperatury – jej wzrost przyspiesza wiązanie, a spadek prowadzi do znaczącego opóźnienia wiązania [51, 150]. Racjonalne stosowanie superplastyfikatorów wymaga więc w wielu przypadkach nie tylko znajomości ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanki betonowej, ale również dokładnej informacji o ich wpływie na czasy wiązania betonu. Po doborze jakościowym i ilościowym domieszki konieczne jest więc doświadczone sprawdzenie czasów wiązania w przewidywanych warunkach betonowania, wykonane ze względu na większe podobieństwo do mieszanki betonowej na zaprawach normowych zgodnie z normą PN-EN 934-2 [47].

Niektóre superplastyfikatory mogą istotnie napowietrzać mieszankę betonową [104, 122]. Stwierdzono, że stosowanie superplastyfikatorów może w pewnych przypadkach prowadzić nawet do powstania zjawiska zwanego „efektem szampana” - w trakcie mieszania duże pęcherzyki powietrza są zamykane w mieszance betonowej, powodując jej musowanie [122]. Niektóre z tych pęcherzyków mogą pozostać w mieszance betonowej nawet pomimo długiego zagęszczania. W przypadku stosowania domieszek napowietrzających dodanie superplastyfikatora może być przyczyną zmniejszenia stopnia napowietrzenia oraz wzrostu wielkości pęcherzyków powietrza i odległości między nimi [82, 122]. Mieszanki z superplastyfikatorem i domieszką napowietrzającą wymagają w związku z tym nieco większego dozowania tej drugiej domieszki.

Ryzyko wystąpienia segregacji w przypadku ciekłych mieszanek betonowych o niskim W/C z dodatkiem superplastyfikatora jest mniejsze niż w przypadku mieszanek betonowych o takiej samej konsystencji, lecz o wyższym W/C. W mieszankach o niskim W/C i odpowiednio dobranej dawce superplastyfikatora nie zachodzi również wyciek wody z mieszanki. Duże ryzyko segregacji i wycieku wody występuje natomiast w przypadku stosowania superplastyfikatora do upłynnienia mieszanek o wysokim W/C. Zagadnienia segregacji i wycieku wody z mieszanki omówiono w [2, 122, 152].

Zmiany właściwości betonu z superplastyfikatorem należy rozpatrywać jako konsekwencję modyfikacji dzięki jego stosowaniu właściwości reologicznych mieszanki betonowej pozwalającej na wykonanie betonu o obniżonym W/C. Pogorszenie jakości betonu obserwowane jest tylko wtedy, gdy superplastyfikator stosowany jest do upłynnienia mieszanek betonowych o wysokim W/C i jest skutkiem segregacji i odsączenia wody w wyniku nadmiernego upłynnienia mieszanki, nie zaś szkodliwego oddziaływania samego superplastyfikatora. Przy prawidłowo dobranej dawce superplastyfikatora jakość betonu z reguły ulega poprawie. Nie potwierdzono dotychczas jednoznacznie bezpośredniego wpływu superplastyfikatorów na skurcz, pęcznienie, mrozoodporność oraz na trwałość betonu [104]. Konieczność badania tych właściwości betonu, do niedawna obligatoryjna przy pełnych badaniach normowych, została zarzucona w PN-EN 934-2. Szersza dyskusja wpływu superplastyfikatorów na właściwości betonu wykracza poza zakres pracy, a zagadnienia te przedstawiono w pracach [2, 104, 122].

3.9. PROJEKTOWANIE BETONÓW Z SUPERPLASTYFIKATORAMI

Superplastyfikatory stanowią podstawowy, warunkujący możliwość ich wykonania składnik betonów nowych generacji. Algorytm projektowania takich betonów nie różni się zasadniczo od algorytmu projektowania betonów zwykłych, jest jednak zdecydowanie bardziej od niego skomplikowany. Musi on bowiem uwzględniać szereg nowych zagadnień, bez których racjonalne projektowanie betonu nie jest możliwe: wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki, wpływ innych domieszek i dodatków na właściwości mieszanki betonowej i betonu oraz wpływ zdecydowanie niższego niż w betonach zwykłych wskaźnika W/C (lub W/S). Konieczność uwzględnienia tych nowych czynników sprawia, że dotychczas stosowane klasyczne metody analityczne projektowania są mało przydatne. Przy projektowaniu betonów nowych generacji stosuje się więc metody doświadczalne, przy szerokim stosowaniu statystycznych metody optymalizacji proporcji składników. Typowe algorytmy projektowania takich betonów przedstawiono w pracach [2, 77, 155, 156]. W algorytmach tych kluczową wagę przywiązuje się do kształtowania urabialności superplastyfikatorami; zagadnienie to przedyskutowano szczegółowo w rozdziale 4.

3.10. PODSUMOWANIE

W rozdziale tym scharakteryzowano superplastyfikatory, przedstawiono mechanizm ich działania, zdefiniowano w ujęciu reologicznym cel i efektywność ich działania, sformułowano warunki efektywnego stosowania superplastyfikatorów oraz zasady badania efektów działania superplastyfikatorów ze względu na kształtowanie nimi urabialności. Szeroko przedstawiono również obecny stan wiedzy w zakresie efektów działania superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki pod kątem jego przydatności do zagadnień kształtowania urabialności.

Na podstawie dokonanego w tym rozdziale przeglądu badań dotyczących mechanizmu działania superplastyfikatora i jego wpływu na właściwości reologiczne mieszanek betonowych można dokonać następującego podsumowania stanu wiedzy na ten temat.

Zdecydowana większość badań efektów działania superplastyfikatorów ma charakter badań podstawowych i koncentruje się na rozpoznaniu mechanizmu ich działania i jego związków z efektem upłynnienia. O ile wkład tych badań w zrozumienie mechanizmu działania superplastyfikatorów jest ogromny, o tyle możliwość praktycznego wykorzystania danych uzyskanych w tych badaniach do kształtowania właściwości reologicznych mieszanki

jest ograniczona. Przyczyny takiego stanu są następujące. W badaniach mechanizmu działania efekt upłynnienia superplastyfikatorami określany jest na zaczynach, a reologia zaczynów różni się znacząco od reologii mieszanek. Dotychczas opracowane zależności wiążące reologię zaczynów i mieszanek są niedoskonałe i nie pozwalają na przeniesienie zależności uzyskanych dla zaczynów na mieszanki betonowe. Wyniki badań efektu upłynnienia zaczynu superplastyfikatorami są również, ze względu na odmienną metodykę i warunki ich prowadzenia, trudne do jednoznacznego porównania i często wykazują rozbieżne trendy. Ponadto pomiary właściwości reologicznych w tych badaniach wykonywane są zwykle za pomocą nieadekwatnych do tego celu testów jednopunktowych. Dane z badań mechanizmu działania superplastyfikatorów pozwalają więc tylko na sformułowanie ogólnych wskazań do doboru kompatybilnego cementu i superplastyfikatora ze względu na:

- ❖ budowę chemiczną, masę i budowę strukturalną polimeru superplastyfikatora - im większa masa (do pewnej granicznej wielkości, po przekroczeniu której polimer działa jako koagulant) i bardziej złożona struktura polimeru superplastyfikatora, tym efekt jego oddziaływania większy; intensywność wpływu składu cementu, temperatury i czasu na efekty działania superplastyfikatora zmniejsza się wraz ze wzrostem jego masy cząstkowej i stopniem rozbudowania jego struktury; spośród obecnie stosowanych najsilniejsze działanie mają superplastyfikatory PC i PE;
- ❖ skład cementu i jego stopień przemiału - im większa zawartość C_3A w cemencie i większy stopień przemiału, tym dawka superplastyfikatora niezbędna do wywołania określonego efektu upłynnienia musi być większa; obecność gipsu półwodnego zmniejsza efekt działania superplastyfikatora; istnieje optymalna ze względu na efekt działania superplastyfikatora, zależna od jego rodzaju, zawartość alkaliów rozpuszczalnych w cemencie, a jej wartość zależy od rodzaju superplastyfikatora;
- ❖ sposobu wprowadzania domieszki do mieszanki - w przypadku superplastyfikatorów SNF i SMF lepszy efekt uzyskiwany jest przy opóźnionym dozowaniu domieszki, w przypadku superplastyfikatorów PC i PE przy dozowaniu razem z wodą zarobową.

Badania wpływu superplastyfikatorów na właściwości mieszanki betonowej w większości wykonywane są za pomocą technicznych testów urabialności. Testy te, jako jednopunktowe, zawodzą w badaniach efektów działania superplastyfikatora, gdyż za ich pomocą nie można jednoznacznie określić jego wpływu na właściwości reologiczne mieszanki. Z punktu widzenia kształtowania urabialności przydatne mogą być więc tylko rezultaty tych badań, w których pomiar parametrów reologicznych mieszanki wykonywano metodami reometrycznymi, badania takie są jednak stosunkowo nieliczne. Dotychczasowy

dorobek badawczy reologii w zakresie wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne trudno uznać za zadowalający z punktu widzenia skutecznego kształtowania nimi urabialności. Pozwala on na pewne uogólnienia w zakresie wpływu superplastyfikatorów SNF i SMF na właściwości reologiczne mieszanki w zależności od wskaźnika W/C, dawki i momentu dozowania. Superplastyfikatory te są jednak rzadko stosowane do betonów nowej generacji, a niewielka liczba dostępnych danych nie pozwala na podobne uogólnienie efektów działania podstawowych obecnie superplastyfikatorów typu PC i PE. Brakuje również systematycznych danych o wpływie rodzaju, składu i powierzchni właściwej cementu na właściwości reologiczne mieszanek z dodatkiem superplastyfikatorów. Niemal zupełnie nierozpoznany pozostaje także wpływ czasu i temperatury na charakter i zakres zmian parametrów reologicznych mieszanek z superplastyfikatorami w zależności od różnych czynników składu i warunków wykonania robót.

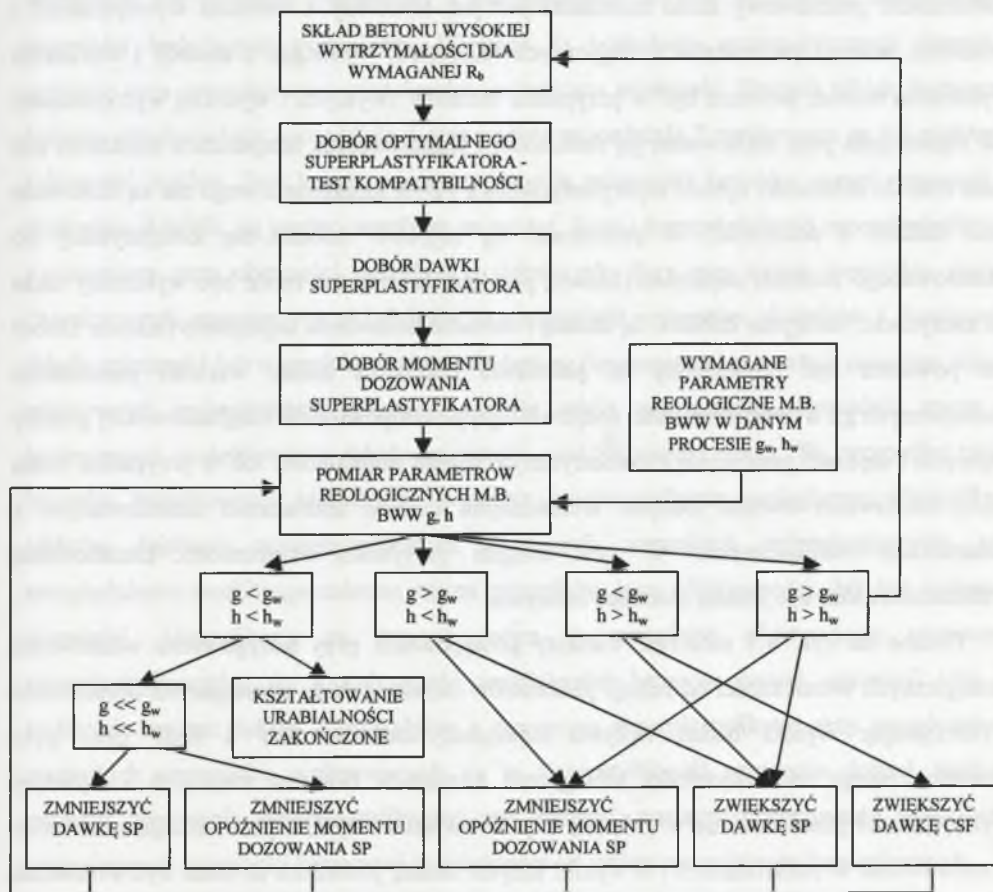
4. KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI SUPERPLASTYFIKATORAMI

Z przedstawionej w rozdziale 2 reologicznej interpretacji urabialności wynika, że jej kształtowanie superplastyfikatorami polega na optymalnym dostosowaniu parametrów reologicznych mieszanki do układu obciążeń zewnętrznych charakterystycznych dla danej metody technologicznej i warunków wykonania betonu. Skuteczne kształtowanie urabialności superplastyfikatorami wymaga:

- ❖ przeprowadzenia analizy i opisu reologicznych procesów technologicznych wykonania betonu w celu określenia przedziału wymaganych ze względu na efekt tych procesów parametrów reologicznych mieszanki; wymagane parametry reologiczne mogą być również określone na drodze doświadczalnej;
- ❖ identyfikacji wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki w zależności od właściwości stosowanych składników, przyjętego składu i przewidywanych warunków wykonania betonu w zakresie umożliwiających:
 - dobranie kompatybilnego układu cement - superplastyfikator przy uwzględnieniu wartości wymaganych parametrów reologicznych mieszanki, wpływu stosowanych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych oraz wpływu przewidywanych warunków wykonania robót betonowych (temperatura, czas, warunki transportu);
 - dobranie odpowiedniej ze względu na wymagane parametry reologiczne mieszanki dawki superplastyfikatora;
 - ustalenie charakteru i zakresu zmian właściwości reologicznych mieszanki w wyniku przewidywanych modyfikacji składu mieszanki oraz zmian właściwości składników i warunków wykonania robót (temperatura, czas, warunki transportu) i na tej podstawie określenie procedur korygowania parametrów reologicznych;
- ❖ stosowania adekwatnych do pomiaru parametrów reologicznych mieszanki betonowej metod na wszystkich etapach projektowania betonu.

Kształtowanie urabialności superplastyfikatorami stanowi obecnie kluczowy element wszystkich procedur projektowania betonów, tak zwykłych, jak i nowych generacji. Prowadzi się je zwykle zgodnie z następującą sekwencją [2, 77, 155, 156]:

- ❖ projektuje się podstawowy skład mieszanki betonowej z warunków uzyskania wymaganej wytrzymałości i trwałości;
- ❖ dobiera się superplastyfikator z warunku kompatybilności z cementem;
- ❖ pożądaną urabialność uzyskuje się odpowiednio modyfikując właściwości mieszanki o wcześniej ustalonym składzie podstawowym zmieniając dawkę superplastyfikatora; na tym etapie zmiany składu podstawowego nie są możliwe lub mogą być wykonywane w bardzo wąskim zakresie.



Rys. 4.1. Schemat procedury kształtowania urabialności betonów wysokiej wytrzymałości wg [147]

Fig. 4.1. Scheme of procedure of High Strength Concrete workability shaping according [147]

Procedurę kształtowania urabialności zaproponowaną przez autora i Szwabowskiego w [147], zgodną z powyższą sekwencją, przedstawiono na rys. 4.1. Charakterystyczne dla tej procedury i odróżniające ją od tradycyjnych, np. przedstawionych w [2, 77, 155], jest fizyczne podejście do zagadnienia urabialności i jej kształtowanie poprzez odpowiednie do

wymaganych w danym procesie wielkości parametrów modyfikowanie superplastyfikatorem parametrów reologicznych mieszanki betonowej - granicy płynięcia i lepkości plastycznej. Wraz z przyjęciem do pomiaru wielkości i charakteru zmian parametrów reologicznych testu reometrycznego stwarza to warunki do racjonalnego i skuteczniejszego kształtowania urabialności, szczególnie w przypadku betonów nowej generacji, gdzie tradycyjne metody często zawodzą.

Kształtowanie urabialności w procedurze na rys. 4.1 odbywa się przy następujących założeniach: podstawowy skład mieszanki jest już określony z warunku wytrzymałości i trwałości, wartość parametrów reologicznych mieszanki, wynikając z metody i warunków wykonania betonu, powinna być w przypadku betonów zwykłych i wysokiej wytrzymałości jak najmniejsza przy zachowaniu jej stabilności i jednorodności, temperatura mieszanki jest stała oraz do mieszanki oprócz superplastyfikatora i pyłu krzemionkowego nie są stosowane inne dodatki i domieszki. W procedurze tej najpierw dobiera się kompatybilny do zastosowanego cementu superplastyfikator; przyjęto, że etap ten może być wykonany także na zaczynach. Następnie dobiera się dawkę i moment dozowania superplastyfikatora. Dobór ten powinien być prowadzony na podstawie pomiarów zmian wartości parametrów reologicznych g i h danej mieszanki (odpowiadających odpowiednio binghamowskiej granicy płynięcia i lepkości plastycznej) reometrycznym testem urabialności lub w przypadku braku takiej możliwości dwoma różnymi technicznymi testami urabialności skorelowanymi z parametrami reologicznymi. W tym drugim przypadku skuteczność kształtowania urabialności może być jednak znacząco mniejsza.

Podane na rys. 4.1 możliwe warianty postępowania przy korygowaniu właściwości reologicznych w zależności od relacji parametrów uzyskanych do wymaganych opracowano wykorzystując wyniki badań wpływu superplastyfikatorów SNF i SMF oraz pyłu krzemionkowego na właściwości reologiczne mieszanek betonów zwykłych i wysokiej wytrzymałości przedstawione w [35, 36, 49]. W związku z tym, a potwierdzają to również przedstawione w rozdziałach 3 i 6 wyniki innych badań, procedura ta może być stosowana wyłącznie do kształtowania urabialności betonów zwykłych i wysokiej wytrzymałości z superplastyfikatorami SNF i SMF, przy braku innych niż pył krzemionkowych dodatków, braku innych domieszek oraz przy temperaturze mieszanki betonowej około 20°C. Ogranicza to możliwość jej stosowania do kształtowania urabialności betonów nowej generacji, w skład których może wchodzić jednocześnie kilka różnych dodatków i domieszek (np. w skład SCC może jednocześnie wchodzić popiół lotny, mielony żużel wielkopiecowy, superplastyfikator, środek napowietrzający, środek zwiększający lepkość) oraz stosowane są superplastyfikatory

PE i PC o odmiennym niż SNF i SMF charakterze i wielkości wpływu na właściwości reologiczne mieszanki. Innymi istotnymi ograniczeniami tej procedury są: nieuwzględnienie wpływu warunków urabialności na dobór składników i składu mieszanki betonowej oraz nieuwzględnienie wpływu temperatury na efekty działania superplastyfikatora (badanie kompatybilności superplastyfikatora) i właściwości reologiczne mieszanki (dobór dawki i korekty parametrów reologicznych).

Zakres stosowania powyższej procedury można rozszerzyć poprzez zmodyfikowanie wariantów korygowania urabialności i uwzględnienie w nich wszystkich wymienionych wcześniej brakujących czynników. Wymaga to posiadania systematycznych danych o wpływie tych czynników na właściwości reologiczne mieszanki. Danych takich dostarczają badania przedstawione w rozdziale 6 oraz podane w rozdziale 7 opracowane na ich podstawie zależności ogólne. Jest jednak rzeczą znaną, że mieszanki betonów nowej generacji, o złożonym składzie, są bardzo wrażliwe na rodzaj, ilość i kompatybilność superplastyfikatora z cementem przy obecności dodatków i domieszek. Przy tym nawet niewielkie zmiany charakterystyk stosowanych składników (a szczególnie cementów, dodatków i domieszek), składu mieszanki lub warunków wykonania betonu (temperatura) powodują poważne zmiany właściwości reologicznych mieszanki, co w wielu przypadkach prowadzić może do konieczności projektowania składu mieszanki praktycznie od nowa. W przypadku takich betonów kształtowanie urabialności wymaga przeprowadzenia reologicznej identyfikacji efektów działania superplastyfikatora w danych warunkach technologicznych, przy uwzględnieniu możliwego zakresu zmian czynników jego efektywności. Jak już wskazano wcześniej, identyfikacja ta stanowi jeden z warunków efektywnego stosowania superplastyfikatorów do kształtowania urabialności betonów nowej generacji. Na jej podstawie można: dobrać kompatybilny z cementem superplastyfikator przy uwzględnieniu wszystkich czynników wpływających na tę kompatybilność, wstępnie dobrać dawkę i moment dozowania superplastyfikatora oraz określić warianty korygowania właściwości reologicznych mieszanki betonowej w zależności od zmian warunków technologicznych.

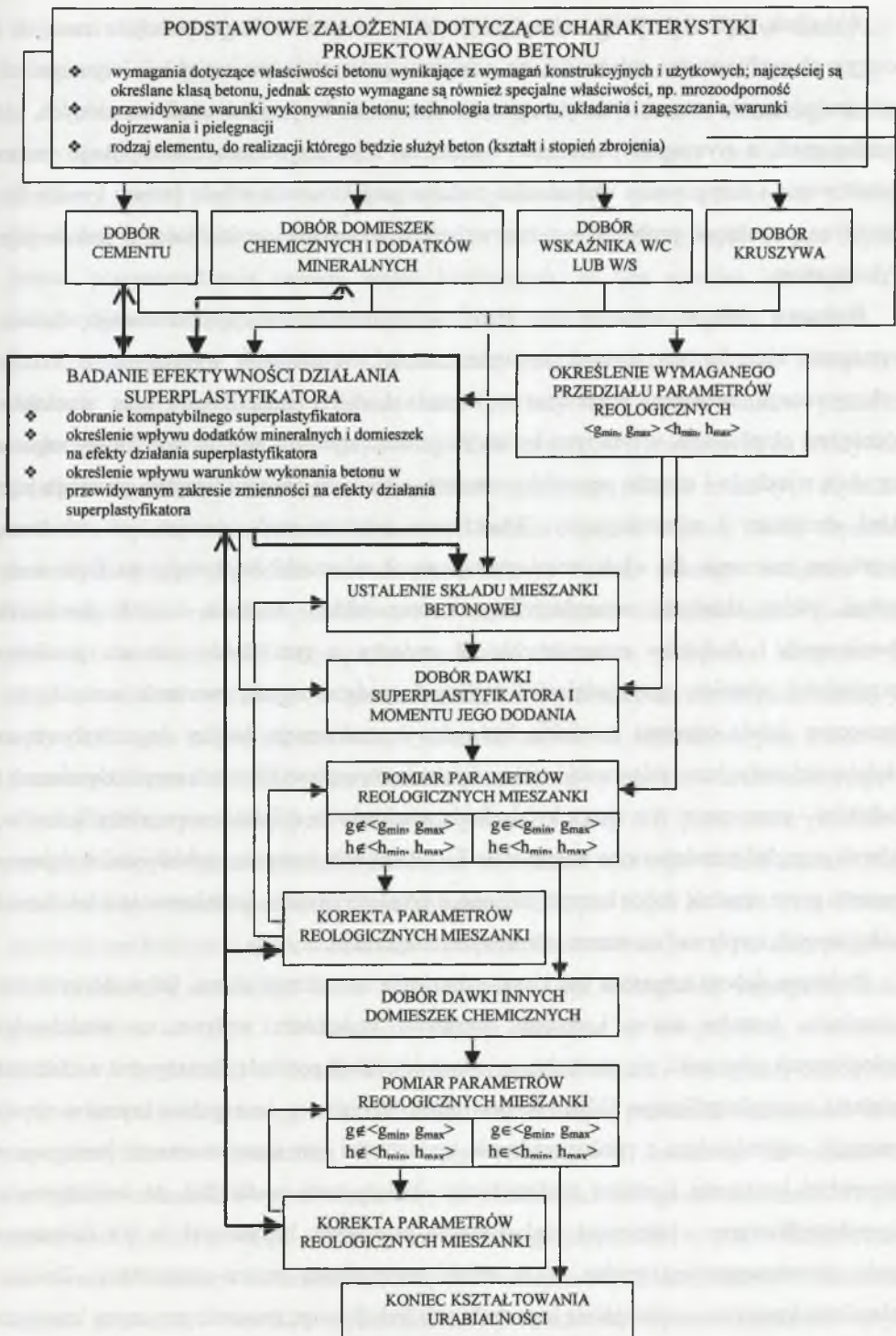
Identyfikacja reologiczna efektów działania superplastyfikatora może być przeprowadzona doświadczalnie lub w oparciu o model predykcji. Ta druga ewentualność stanowi obecnie bardziej teoretyczną niż praktyczną możliwość. Duża liczba zmiennych czynników efektywności superplastyfikatora, dyskretny rozkład zmienności niektórych z tych czynników (np. rodzaj superplastyfikatora) oraz ich złożone wzajemne współdziałania (patrz rys. 3.9) sprawiają, że zbudowanie modelu matematycznego predykcji wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki jest bardzo trudne. Równocześnie,

ze względu na konieczność doświadczalnego wyznaczenia i weryfikowania znacznej liczby stałych materiałowych, nakłady poniesione na zbudowanie takiego modelu będą niewspółmiernie duże do wąskiego (ze względu na wciąż zmieniające się generacje superplastyfikatorów, rodzaje cementów i różne składy dodatków mineralnych) zakresu jego obowiązywania i ograniczonej tym samym możliwości praktycznego zastosowania. Stwierdzenia powyższe odnoszą się również do sieci neuronowych. Identyfikacja reologiczna efektów superplastyfikatora musi być więc przeprowadzona doświadczalnie. Procedura proponowana na rys. 4.1 nie przewiduje możliwości wykonania takich badań. Z tego względu konieczne jest jej zmodyfikowanie i wprowadzenie, jako jej integralnej części, badań efektów działania superplastyfikatora.

Na rys. 4.2 przedstawiona została propozycja procedury kształtowania urabialności mieszanki betonowej, w której w miejsce badań kompatybilności superplastyfikatora z cementem wprowadzono badania reologicznych efektów działania superplastyfikatora. W procedurze tej uwzględniono również pozostałe, podane wcześniej, warunki efektywnego stosowania superplastyfikatorów. Wymagania urabialności, podobnie jak podstawowe wymagania odnośnie do wytrzymałości i trwałości, uwzględniane są w niej na każdym etapie projektowania betonu, również na etapie doboru jego składników.

Pierwszym etapem przy kształtowaniu urabialności jest zdefiniowanie wymaganych parametrów reologicznych mieszanki betonowej ze względu na określone w danym przypadku metody i warunki wykonania procesu betonowania. Parametry te powinny być określone na podstawie analizy reologicznej procesów technologicznych przetwarzania mieszanki betonowej przy uwzględnieniu warunku stabilności i jednorodności mieszanki betonowej. W niniejszej pracy zagadnieniami analizy reologicznej i procesu betonowania nie zajmowano się szerzej. Przykłady takich analiz dla procesów mechanicznego przetwarzania i transportu mieszanki betonowej (mieszania, transportu pompowego i grawitacyjnego, zagęszczania wibracyjnego, natryskiwania mieszanki) oraz zjawisk segregacji, samorzutnego wycieku wody z mieszanki i samozagęszczenia wraz z określeniem optymalnych w tych procesach parametrów reologicznych mieszanki przedstawiono w pracach [152, 153, 154]. W przypadku gdy mechanizm fizyczny procesu nie jest w pełni rozpoznany, wymagane parametry reologiczne mieszanki określać należy na drodze eksperymentalnej.

Drugi etap procedury kształtowania urabialności stanowi wstępny jakościowy dobór składników i składu mieszanki betonowej ze względu na podstawowe wymagania wytrzymałości i trwałości betonu przy uwzględnieniu podstawowych wymagań urabialności.



Rys. 4.2. Algorytm kształtowania urabialności mieszanki betonowej za pomocą superplastyfikatorów

Fig. 4.2. Scheme of procedure of workability of fresh concrete shaping using superplasticizers

Wskaźnik W/C (lub W/S) należy przyjmować na podstawie powszechnie znanych i dostępnych w literaturze zależności, na poziomie gwarantującym uzyskanie wymaganych cech technicznych betonu. Należy przy tym zaznaczyć, że przyjmowanie zaniżonych, nie wynikających z wymagań, poziomów wskaźnika W/C niepotrzebnie komplikuje proces kształtowania i korygowania urabialności podczas projektowania składu betonu i może być przyczyną poważnych problemów z zapewnieniem wymaganej urabialności w trakcie jego wykonywania.

Podstawą doboru cementu są: klasa wytrzymałościowa projektowanego betonu, wymagana kinetyka przyrostu jego wytrzymałości, wymagania wynikające z rodzaju wykonywanego elementu, warunków wykonania i dojrzewania betonu oraz warunków późniejszej eksploatacji, w tym typu korozyjnego oddziaływania środowiska. Te wymagania decydują o rodzaju i stopniu przemiału cementu, a także w pewnym stopniu określają jego skład chemiczny i mineralogiczny. Właściwości cementu mają również, jak wiadomo, zasadnicze znaczenie dla właściwości reologicznych mieszanki (wpływając na ilość wody wolnej, efekty działania superplastyfikatora oraz efekty działania innych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych). W związku z tym dobór cementu powinien uwzględniać również, po spełnieniu wymagań podstawowych, warunek urabialności. Ostateczny dobór cementu powinien być więc konsekwencją analizy jego wpływu na właściwości reologiczne mieszanki i efekty działania superplastyfikatora i innych domieszek i dodatków - pomocne w tym mogą być badania mechanizmu działania superplastyfikatorów, których przegląd przedstawiono w rozdziale 3.7. Pomijanie warunku urabialności w doborze cementu może utrudnić dobór kompatybilnego superplastyfikatora, kształtowanie właściwości reologicznych i wpływać na wzrost kosztów realizacji robót.

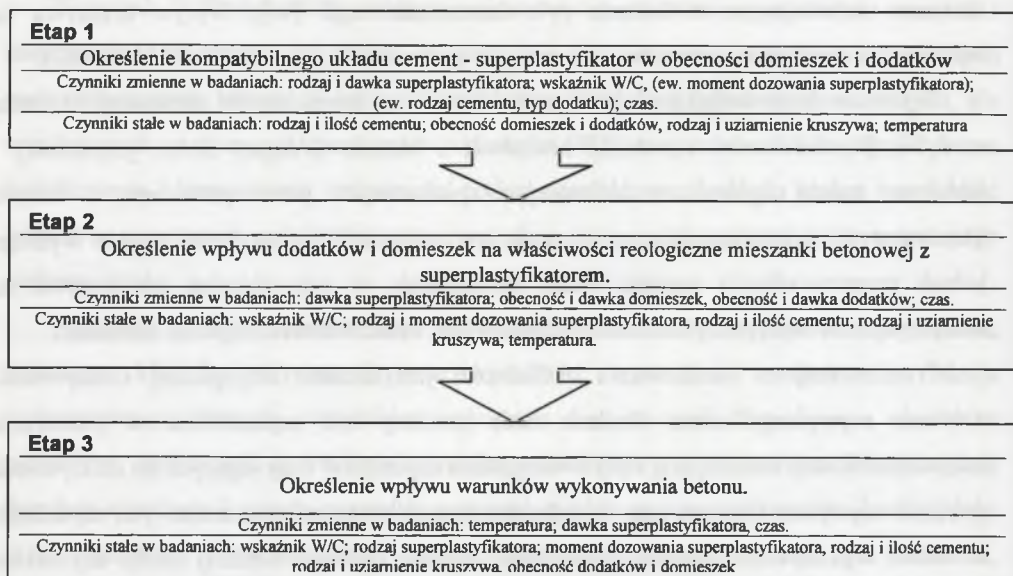
Podstawą doboru kruszywa jest klasa, uziarnienie oraz kształt ziaren. Odpowiedni dobór uziarnienia, kształtu ziaren i rodzaju kruszywa zasadniczo wpływa na właściwości reologicznych mieszanki, nie stwierdzono jednak interakcji pomiędzy kruszywem a efektami działania superplastyfikatora [122]. W przypadku betonów, a szczególnie betonów nowej generacji, najistotniejsze z punktu widzenia urabialności jest skomponowanie kruszywa o minimalnej jamistości i niskiej wodoządnosci. Należy tutaj podkreślić, że kształtowanie superplastyfikatorem właściwości reologicznych mieszanek betonowych o źle dobranym stosie okruszowym jest trudne, a w wielu przypadkach wręcz niemożliwe. Zmiany uziarnienia kruszywa, a szczególnie jego drobnych frakcji mogą stanowić przyczynę istotnych zmian właściwości reologicznych mieszanki betonowej, a ich zakres może odpowiadać

zmianom wynikającym z dodania pyłu krzemionkowego [44]. Wpływ kruszywa na właściwości reologiczne mieszanek betonowych omówiono w pracach [44, 77, 122, 152].

Wyboru rodzaju dodatków i domieszek dokonuje się na podstawie założonego kierunku modyfikacji właściwości mieszanki betonowej i betonu. Wstępny dobór jakościowy i ilościowy należy opierać na informacjach podawanych przez producenta i danych literaturowych; ich stosowanie ze względu na zmienne charakterystyki zwykle wymaga jednak przeprowadzenia szeregu badań kontrolnych, w tym również ich wpływu na kompatybilność superplastyfikatora z cementem i na właściwości reologiczne mieszanki.

Trzecim etapem kształtowania urabialności jest badanie reologicznej efektywności działania superplastyfikatora. Badania takie powinny być zaplanowane w przestrzeni wieloczynnikowej, obejmującej wpływ wszystkich czynników wpływających na efektywność działania superplastyfikatora, przy uwzględnieniu możliwego zakresu zmian tych czynników w trakcie wykonywania betonu. Jednoczesne badanie wpływu większej liczby czynników zmiennych powoduje jednak rozbudowanie zakresu badań, znacząco zwiększa liczbę koniecznych do wykonania pomiarów, a co najistotniejsze - nastęrcza bardzo poważnych trudności w interpretacji uzyskanych wyników. W takim przypadku korzystne jest przyjmowanie sekwencyjnego programu badań, w którym w kolejnych etapach badany jest wpływ kilku, nie więcej niż czterech, wybranych zmiennych czynników, przy traktowaniu pozostałych czynników jako stałe. Badania prowadzone w ten sposób charakteryzują się wysoką informatywnością, pod warunkiem jednak, że przy ich planowaniu prawidłowo uwzględni się powiązania pomiędzy badanymi czynnikami oraz odpowiednio zidentyfikuje i ustali na odpowiednim poziomie czynniki uznane w danym etapie za stałe. Przy obecnym poznaniu mechanizmu i efektów działania superplastyfikatorów nie jest to już duży problem.

Przykładową sekwencję badań w celu identyfikacji reologicznej superplastyfikatora przedstawiono na rys. 4.3. W kolejnych etapach określane są: kompatybilny w obecności dodatków i domieszek i w określonej temperaturze układ cement - superplastyfikator i jego wpływ na parametry reologiczne mieszanki w możliwym przedziale zmienności dawki superplastyfikatora i wskaźnika W/C, wpływ dodatków i domieszek na właściwości reologiczne mieszanki i wpływ temperatury na właściwości reologiczne mieszanki. Program badań i ich podział na etapy zależy jednak od szeregu czynników, w tym: rodzaju i liczby stosowanych dodatków i domieszek, liczby rozważanych superplastyfikatorów i cementów, zakresu zmienności warunków wykonania robót, a także od stopnia rozpoznania wpływu stosowanych komponentów mieszanki na jej właściwości reologiczne. Wykorzystując



Rys. 4.3. Kolejne etapy badania efektywności działania superplastyfikatorów

Fig. 4.3. Successive stages of testing of superplasticizers effectiveness

przedstawione w dalszej części pracy wyniki badań i zależności, można znacząco ograniczyć program badań, nawet ograniczyć w niektórych przypadkach jego zakres do badań weryfikujących ogólne zależności. Plany badań w kolejnych etapach należy przyjmować tak, aby pozwalały na określenie zależności pomiędzy czynnikami zmiennymi a właściwościami reologicznymi mieszanki, przy możliwie niewielkiej liczbie pomiarów, oraz umożliwiły statystyczną analizę obejmującą: ocenę istotności i dokładności wyników badań. Pożądana jest również możliwość opisu matematycznego zależności pomiędzy czynnikami zmiennymi a właściwościami reologicznymi mieszanki w postaci prostych równań regresji. W ten sposób można uzyskać możliwość predykcji zmian parametrów reologicznych w wyniku określonych działań korygujących i znacząco ograniczyć liczbę pomiarów przy korygowaniu właściwości reologicznych mieszanki betonowej efektywności kory. Przydatne w tym celu mogą być plany badań przedstawione w [114]. Pomiar charakteru i wielkości zmian parametrów reologicznych w badaniach mających na celu identyfikację efektów działania superplastyfikatora, zdaniem autora, najlepiej wykonywać reometrycznym testem urabialności na modyfikowanych ze względu na dodatek superplastyfikatora zaprawach normowych wg PN EN 196-1. Procedura pomiaru parametrów reologicznych powinna być maksymalnie zbliżona do warunków rzeczywistych i uwzględniać wpływ czasu na charakter i zakres ich zmian. Zagadnienia doboru metody i metodyki pomiaru parametrów reologicznych

oraz zakresu ich zastosowania przy kształtowaniu właściwości reologicznych mieszanki superplastyfikatorami przedstawiono szerzej w rozdziale 5.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że opisany powyżej sekwencyjny program badań może stanowić, po przyjęciu wzorcowej mieszanki, określeniu wzorcowej sekwencji badań, określeniu w poszczególnych etapach badań zmiennych i stałych czynników efektywności superplastyfikatora oraz ustaleniu zakresu zmienności czynników badanych, normową procedurę badania efektywności działania superplastyfikatora. Jako mieszankę wzorcową w takich badaniach można stosować zaprawę normową wg PN EN 196-1:1996 modyfikowaną ze względu na zmienny w badaniach wskaźnik W/C, uzyskując w ten sposób pełną powtarzalność rodzaju i składu ziarnowego kruszywa, stałą ilość cementu oraz stałe warunki przygotowania próbek i wykonania badania. Standaryzacja badania efektywności superplastyfikatora wg powyższych założeń umożliwiłaby, obok klasyfikacji domieszek, stworzenie systematycznej bazy danych o efektach ich działania i możliwość praktycznego wykorzystywania badań normowych do praktycznych zagadnień doboru superplastyfikatora i kształtowania nim właściwości reologicznych przy równocześnie porównywalności danych uzyskanych w różnych laboratoriach.

W następnym etapie dokonuje się ostatecznego doboru składników mieszanki betonowej i, stosując dowolną metodę projektowania, ustala się ostateczny skład betonu.

Piąty etap kształtowania urabialności polega na ustaleniu dawki i momentu dozowania superplastyfikatora, po czym wykonuje się pomiar właściwości reologicznych projektowanej mieszanki betonowej. Pomiar ten powinien być wykonywany reometrycznym testem urabialności, stosowanie testów technicznych nie jest w tym przypadku wystarczająco skuteczne. Zagadnienia pomiaru parametrów reologicznych mieszanki betonowej omówiono w rozdziale 5. Jeśli pomiar parametrów reologicznych mieszanki wykaże ich niezgodność z wymaganiami, konieczne są działania korygujące. Warianty tego postępowania ustalić należy na podstawie danych z badań efektów działania superplastyfikatora. Działania korygujące należy prowadzić aż do uzyskania zgodności parametrów reologicznych mieszanki z wymaganiami. Jeśli do mieszanki betonowej nie są stosowane inne domieszki chemiczne, kształtowanie urabialności można uznać wtedy za zakończone. Jeśli jednak w dalszych etapach projektowania betonu następuje dobór dawki, np. domieszki napowietrzającej, po jej dobraniu konieczny jest ponowny pomiar parametrów reologicznych w celu sprawdzenia ich zgodności z wymaganiami i dokonanie ewentualnych korekt tych parametrów. Warianty tych korekt należy ustalić również na podstawie badań efektów działania superplastyfikatora.

Na zakończenie trzeba podkreślić, że stosowanie jakichkolwiek metod analitycznych do kształtowania właściwości reologicznych mieszanki i urabialności nie wyeliminuje konieczności doświadczalnej weryfikacji i korygowania ustalonego składu mieszanki. Ogólne zależności wpływu superplastyfikatora w różnych warunkach technologicznych mogą jednak znacząco ograniczyć zakres badań identyfikujących reologiczne efekty jego działania. Należy także zwrócić uwagę, że wraz z rozwojem produkcji i zastosowania betonów nowej generacji wzrastają wymagania stawiane urabialności. Rośnie też znaczenie informacji o parametrach reologicznych mieszanki, jej fizycznych charakterystykach materiałowych, dla skutecznego kształtowania urabialności. W tych warunkach stosowanie testów technicznych do oceny właściwości reologicznych mieszanki i efektów działania superplastyfikatora jest coraz mniej skuteczne, a konieczne staje się stosowanie metod reometrycznych.

5. POMIARY WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH MIESZANEK Z SUPERPLASTYFIKATORAMI

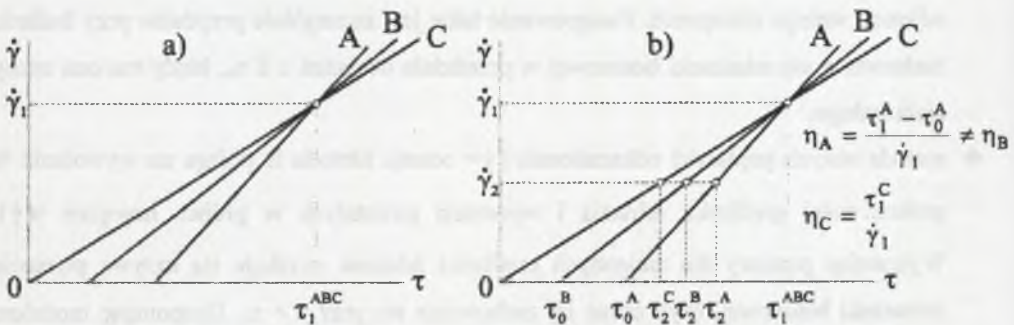
5.1. METODY POMIARU PARAMETRÓW REOLOGICZNYCH MIESZANKI BETONOWEJ

Podstawowym warunkiem jednoznaczności wyników pomiarów reologicznych jest prostota i jednoznaczność stanu odkształcenia badanej próbki. Z tego względu oraz z uwagi na łatwość technicznej realizacji dla mieszanek betonowych najbardziej przydatnym stanem odkształcenia jest proste ścinanie, rodzaj odkształcenia bardzo często spotykany w praktyce technologii betonu. Wyróżnia się dwie, wzajemnie się uzupełniające, metody pomiaru parametrów reologicznych przy zastosowaniu prostego ścinania:

- ❖ metoda stałych obciążeń ($\tau = \text{const}$). Metoda ta polega na pomiarze odkształceń próbki w funkcji czasu $\gamma(t)$, zachodzących pod wpływem przyłożonego i po pewnym czasie odjętego stałego obciążenia. Postępowanie takie jest szczególnie przydatne przy badaniu zachowania się mieszanki betonowej w przedziale obciążeń $\tau \leq \tau_0$, kiedy ma ona cechy ciała stałego;
- ❖ metoda stałych prędkości odkształcenia ($\dot{\gamma} = \text{const}$). Metoda ta polega na wywołaniu w próbce stałej prędkości ścinania i rejestracji powstałych w próbce naprężeń $\tau(\dot{\gamma})$. Wykonując pomiary dla zmiennych prędkości ścinania uzyskuje się krzywą płynięcia mieszanki betonowej, czyli obraz jej zachowania się przy $\tau > \tau_0$. Dysponując modelem reologicznym lub równaniem reologicznym stanu mieszanki betonowej można wyznaczyć jej parametry reologiczne - dla modelu Binghama są to granica płynięcia i lepkość plastyczna. Ponieważ z punktu widzenia technologicznego istotne są właściwości mieszanki związane z płynięciem lepkoplastycznym i pomiar jego charakterystyk, według tej metody działają zwykle aparaty do pomiarów reologicznych.

Właściwości reologiczne mieszanki betonowej mają nieliniowy charakter, a jej opór ścinania zależy od prędkości ścinania. W przypadku traktowania mieszanki betonowej jako ośrodka binghamowskiego warunkiem wyznaczenia rzeczywistych wartości granicy płynięcia i lepkości plastycznej jest wykonanie pomiarów wartości naprężeń dla co najmniej dwóch istotnie różnych prędkości odkształcenia $\dot{\gamma}_1$ i $\dot{\gamma}_2$ (rys. 5.1.b). W przypadku bardziej

złożonych modeli reologicznych mieszanki betonowej konieczne jest wykonywanie pomiaru wartości naprężeń przy kilku różnych prędkościach ścinania. W przypadkach wątpliwych najlepiej jest dokonać pomiaru całej krzywej płynięcia $\dot{\gamma} = f(\tau)$. Dla wyznaczenia parametrów reologicznych nie jest więc wystarczające wykonanie pomiaru przy jednej prędkości ścinania $\dot{\gamma}_1$, gdyż pomierzonym oporem ścinania τ_1 mogą się charakteryzować mieszanki betonowe o bardzo różnych właściwościach reologicznych (mieszanki A, B, C na rys. 5.1.a). Test, który jest prowadzony przy jednej prędkości ścinania, nazywany jest jednopunktowym, bowiem dotyczy tylko jednego punktu w układzie prędkość odkształcenia - obciążenie (opór ścinania). Do tej grupy zaliczyć można wszystkie standaryzowane techniczne testy urabialności. Jako fizycznie niejednoznaczne należy także traktować testy reometryczne, w których zmiany oporu ścinania określane są przy jednej prędkości odkształcenia lub w których właściwości reologiczne prezentowane są za pomocą jednego parametru, np. lepkości pozornej lub lepkości dynamicznej. Testy te nie pozwalają na uzyskanie pełnej informacji o zmianach właściwości reologicznych mieszanki, co ogranicza ich przydatność do kształtowania urabialności.



Rys. 5.1. Identyfikacja graficzna niejednoznaczności pomiaru reologicznego przy pojedynczej prędkości ścinania lub tej samej wielkości naprężeń (pomiar jednopunktowy) [154]

Fig. 5.1. Graphical interpretation of the diversity of meaning of rheological measurement at single shear rate or at the same value of stresses (one point measurement) [154]

Wyznaczenie krzywej płynięcia i jej parametrów: granicy płynięcia i lepkości plastycznej będzie tym dokładniejsze, im większa będzie liczba punktów pomiarowych. Krzywa ta i jej parametry wyznaczone są bowiem poprzez analizę regresji i korelacji uzyskanych danych pomiarowych. Im więcej danych, tym dokładność statystyczna ich wyznaczenia jest większa.

Szczegółowe omówienie teoretycznych i technicznych zasad pomiaru charakterystyk reologicznych wykracza poza zakres tej pracy. W odniesieniu do mieszanki betonowej

bardziej szczegółowe informacje znajdują się w [152, 159, 160, 174], a w szerszym, ogólnym ujęciu, zagadnienia reometrii w [178].

5.2. REOMETRYCZNY TEST URABIALNOŚCI

Przez termin reometryczny test urabialności rozumie się metodykę wyznaczania parametrów reologicznych zaczynu, zaprawy lub mieszanki betonowej przy założeniu adekwatności zmodyfikowanego modelu reologicznego Bingham'a z wykorzystaniem specjalnych reometrów rotacyjnych przy pomiarze w oparciu o stałą prędkość odkształceń.

Reometryczny test urabialności polega więc na:

- ❖ doświadczalnemu wyznaczeniu momentów oporu ścinania M stawianych przez próbkę mieszanki odkształceniu wywołanemu ustalonymi, co najmniej dwoma istotnie różnymi prędkościami obrotowymi N sondy lub naczynia pomiarowego reometru;
- ❖ wyznaczeniu metodą najmniejszych kwadratów równania binghamowskiej krzywej płynięcia badanej mieszanki i wartości jej parametrów reologicznych (równanie 6.2). Ze względu na techniczne zróżnicowanie sposobów pomiaru i działania reometrów stosowanych w RTU równanie modelu Bingham'a (2.1) stosuje się w umownej, wprowadzonej przez Banfilla i Tattersalla w [159] postaci:

$$M = g + h \cdot N \quad (5.1)$$

gdzie: M - moment oporu ścinania wywołany płynięciem mieszanki betonowej, [Nm];

N - prędkość obrotowa sondy (lub naczynia pomiarowego), [1/s];

g - graniczny opór ścinania odpowiadający binghamowskiej granicy płynięcia, [Nm];

h - opór płynięcia lepkiego odpowiadający binghamowskiej lepkości plastycznej, [Nms].

W równaniu tym parametr g odpowiada granicy płynięcia τ_0 , natomiast parametr h lepkości plastycznej η_{pl} mieszanki. Parametry modelu Bingham'a w postaci klasycznej (2.1) oraz umownej (5.1) są ze sobą związane następującymi zależnościami [159]:

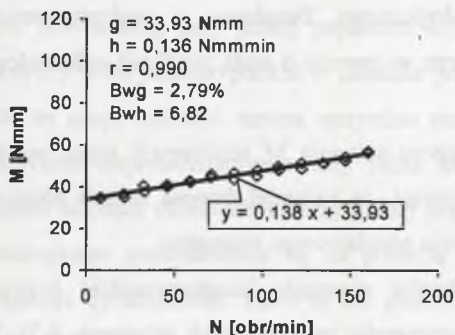
$$\tau_0 = \frac{K_p}{G_p} \cdot g \quad (5.2)$$

$$\eta_{pl} = \frac{1}{G_p} \cdot h \quad (5.3)$$

gdzie: G_p - stała wyznaczona przez kalibrację reometru z użyciem wzorcowej cieczy newtonowskiej o znanej lepkości;

K_p - stała wyznaczona przez kalibrację reometru z użyciem wzorcowej cieczy nienewtonowskiej o znanej lepkości pozornej.

Szczegółowo procedura kalibracji została przedstawiona w [159, 160]. Praktyczne przeprowadzenie tej procedury dla większości reometrów stwarza jednak poważne problemy [173], toteż z reguły, w tym również w niniejszej pracy, parametry reologiczne przedstawiane są w jednostkach umownych. Interpretację geometryczną sposobu wyznaczania parametrów g i h z równania (5.1) i równocześnie przykładowe wyniki pomiarów zrealizowane wg metodyki RTU przedstawiono na rys.5.2.



Rys.5.2. Sposób wyznaczenia krzywej płynięcia i jej parametrów według metodyki reometrycznego testu urabialności

Fig. 5.2. Method of determination of flow curve and its parameters according rheometrical workability test methodology

Wynikiem RTU jest zbiór danych obejmujący: wyznaczone za pomocą regresji liniowej parametry g i h krzywej płynięcia, które, po uwzględnieniu stałych pomiarowych dla użytego reometru, mogą być wyrażone w absolutnych jednostkach fizycznych (równania (5.2) i (5.3)); wartość współczynnika korelacji r będącego miarą dopasowania otrzymanego zbioru punktów do równania (5.1) stanowiąca podstawę do weryfikacji poprawności testu oraz błędy wyznaczenia wartości g i h (odpowiednio B_{wg} i B_{wh}). Przy realizacji pomiaru w reometrze z wirującą sondą znaczny wpływ na jego przebieg mogą mieć zjawiska segregacji. Skłonność mieszanki betonowej do segregacji zazwyczaj przedstawia się za pomocą wskaźnika segregacji zaproponowanego w [175], będącego względną zmianą momentu oporu ścinania przy pewnej ustalonej prędkości ścinania.

Dotychczas zebrane doświadczenia ze stosowania RTU wykazują jego wysoką przydatność do badania efektów działania superplastyfikatorów, a niewielkie do niedawna rozpowszechnienie tego testu, spowodowane tradycyjnym podejściem do kształtowania urabialności, wysokim kosztem reometrów i skomplikowaną procedurą badania, ulega zmianie [46, 56, 77, 116, 117, 118, 119, 120, 151, 152, 162, 174]. Prowadzone są prace mające na celu standaryzację RTU, jest on powszechnie stosowany w wielu laboratoriach badawczych przy projektowaniu i kontroli urabialności betonów nowych generacji, budowane są również proste i tanie aparaty z powodzeniem stosowane na placu budowy [46, 53].

5.3. ZASTOSOWANIE REOMETRYCZNEGO TESTU URABIALNOŚCI DO KSZTAŁTOWANIA URABIALNOŚCI SUPERPLASTYFIKATORAMI

W sformułowanej w rozdziale 4 procedurze kształtowania urabialności za pomocą superplastyfikatorów pomiary parametrów reologicznych wykonywane są przy reologicznej identyfikacji efektów działania superplastyfikatora oraz przy ustalaniu odpowiedniej do wymagań dawki superplastyfikatora i korygowaniu parametrów reologicznych mieszanki betonowej. W tym drugim przypadku nie ulega wątpliwości, że pomiar parametrów reologicznych należy przeprowadzać bezpośrednio na projektowanej mieszance betonowej. Reologiczna identyfikacja efektów działania superplastyfikatora, której celem jest porównanie efektów działania różnych superplastyfikatorów w celu wybrania najkorzystniejszego w danych warunkach technologicznych i jakościowe określenie charakteru i wielkości jego wpływu na parametry reologiczne w przewidywanym zakresie zmienności tych warunków, może być natomiast przeprowadzona również na zaczynach lub zaprawach cementowych. Wybór rodzaju mieszanki, na której będzie prowadzona reologiczna identyfikacja efektów działania superplastyfikatora, ma zasadniczy wpływ na miarodajność oceny kompatybilności superplastyfikatora oraz miarodajność opracowanych na podstawie tej identyfikacji wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki. W niniejszym rozdziale przedyskutowano przydatność zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych do badania efektów działania superplastyfikatorów oraz scharakteryzowano najczęściej stosowane metody pomiaru właściwości reologicznych tych mieszanek.

5.3.1. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na zaczynach

Badania podstawowe mechanizmu działania superplastyfikatorów oraz ocena kompatybilności superplastyfikatora z cementem są obecnie wykonywane na zaczynach cementowych [2, 32, 111, 116, 117, 118, 119, 120]. Dzieje się tak z kilku powodów. Pierwszym i zasadniczym, szczególnie z punktu widzenia badań mechanizmu działania superplastyfikatorów, jest fakt, że stosowanie zaczynu umożliwia równoległe wykonywanie badań różnorodnych właściwości przy wykorzystaniu tego samego materiału, np. określenie zmian właściwości reologicznych zaczynu i jednocześnie zmian fizykochemicznych w nim zachodzących. Po drugie, oznaczanie właściwości reologicznych zaczynu można wykonywać za pomocą powszechnie dostępnych, o dobrze określonej metodyce badania i relatywnie tanich metod, w tym również metod reometrycznych. Po trzecie, badania wykonywane na

zaczynach są znacznie mniej pracochłonne i materiałochłonne niż badania na zaprawach i mieszankach betonowych.

Właściwości reologiczne zaczynów cementowych, tak w badaniach podstawowych, jak i aplikacyjnych, określa się zwykle jednopunktowymi testami - testem ministożka lub testem stożka wypływu Marsha (wg ASTM C 939) [122]. Stosowany jest również, znacznie jednak rzadziej, reometryczny test urabialności [122]. Oba wymienione testy jednopunktowe są tanie i bardzo łatwe do wykonania praktycznie w każdych warunkach, ich powszechne stosowanie jest całkowicie zrozumiałe. Test Marsha polega na pomiarze czasu wypływu zaczynu ze specjalnego naczynia pomiarowego. Czas ten jest proporcjonalny do oporu płynięcia zaczynu, a im jest on krótszy, tym upłynnienie zaczynu i efekt działania superplastyfikatora większe. Test ministożka opiera się na tych samych zasadach co powszechnie stosowany w przypadku mieszanek betonowych test opadu stożka, przy czym mierzy się promień rozplywu lub powierzchnię placka zaczynu. Przydatność tych testów, jako jednopunktowych, do badania wpływu superplastyfikatorów na parametry reologiczne zaczynu i tym samym kształtowania właściwości reologicznych mieszanek betonowych, szczególnie nowych generacji, jest ograniczona. Test Marsha nie daje informacji na temat zmian oporu płynięcia przy różnych prędkościach ścinania (a raczej ze względu na ciągłą ich zmianę są one nie do uchwycenia), co nie pozwala na jednoznaczne określenie żadnego z parametrów reologicznych zaczynu. Test ministożka dobrze koreluje z granicą płynięcia zaczynu – większemu rozplywowi odpowiada niższa granica płynięcia. Nie daje jednak on informacji o lepkości plastycznej zaczynu. Pomiar parametrów reologicznych zaczynów reometrycznym testem urabialności wykonywany jest zwykle za pomocą wiskozymetrów o cylindrach współosiowych [76]. Taki sposób pomiaru umożliwia uzyskanie pełnej charakterystyki reologicznej zaczynów z superplastyfikatorami. Należy tu zwrócić uwagę, że częsta praktyka charakteryzowania właściwości reologicznych zaczynu za pomocą jednej wielkości reologicznej, np. lepkości pozornej lub lepkości dynamicznej, nie jest właściwa. Sprowadza się w ten sposób informację o właściwościach reologicznych zaczynu do poziomu testu jednopunktowego, co może prowadzić do błędnej interpretacji uzyskanych wyników.

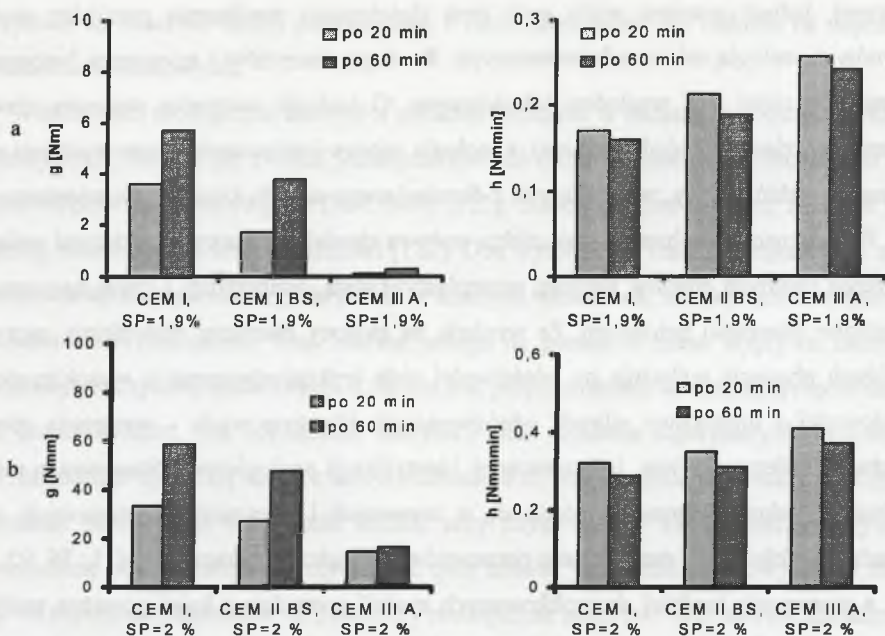
Głębsza analiza reologii zaczynów wskazuje, że o ile zasadność ich zastosowania i duża przydatność w badaniach podstawowych mechanizmu działania superplastyfikatora nie budzą większych zastrzeżeń (z wyjątkiem stosowania do pomiaru parametrów reologicznych metod jednopunktowych), o tyle ich zastosowanie w badaniach mających na celu określenie efektów działania superplastyfikatora napotyka szereg istotnych ograniczeń. Wprawdzie powszechnie się uważa, że zaczyn cementowy stanowi o właściwościach reologicznych mieszanki

betonowej, jednak pomimo wielu prób brak ilościowego powiązania pomiędzy reologią zaczynów a reologią mieszanek betonowych. Reologia zaczynów i mieszanek betonowych znacząco się różni pod względem jakościowym. O reologii zaczynów stanowią zjawiska powierzchni (zjawiska międzyfazowe), a reologia zapraw i mieszanek betonowych jest silnie zależna od efektów masy, wynikających z dominującego udziału kruszywa w mieszance [76, 152]. W zaczynach nie obserwuje się efektu wpływu zjawisk kapilarnych, z którymi związany jest szereg istotnych efektów wpływu superplastyfikatora, temperatury i czasu na parametry reologiczne mieszanki betonowej. Ze względu na złożony charakter reologiczny zaczynu - w próbach płynięcia wykazuje on właściwości ciała lepkoplastycznego o wysokim stopniu nieliniowości i dodatkowo silnych właściwościach tiksotropowych - występują również poważne problemy w jego jednoznacznej identyfikacji reologicznej. Stosowanie modelu Binghama, doskonale sprawdzającego się w zaprawach i mieszankach betonowych, może prowadzić do błędów w oszacowaniu parametrów reologicznych zaczynów [11, 76, 92, 110, 128], a stosowanie bardziej skomplikowanych modeli powoduje z kolei poważne problemy interpretacyjne. Ponadto w przypadku zaczynów występuje bardzo duża, znacznie większa niż w przypadku zapraw czy mieszanek betonowych, wrażliwość pomiaru parametrów reologicznych na historię reologiczną próbki, rodzaj i geometrię przyjętej aparatury reometrycznej oraz zastosowaną procedurę pomiarową [15, 76, 126, 179]. Wszystkie te ograniczenia, w niniejszej pracy tylko zasygnalizowane, a szerzej omówione np. w [15, 74], składają się na małą, w przekonaniu autora, przydatność wyników badań efektów działania superplastyfikatorów na zaczynach do zagadnień kształtowania parametrów reologicznych mieszanki betonowej.

5.3.2. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na zaprawach

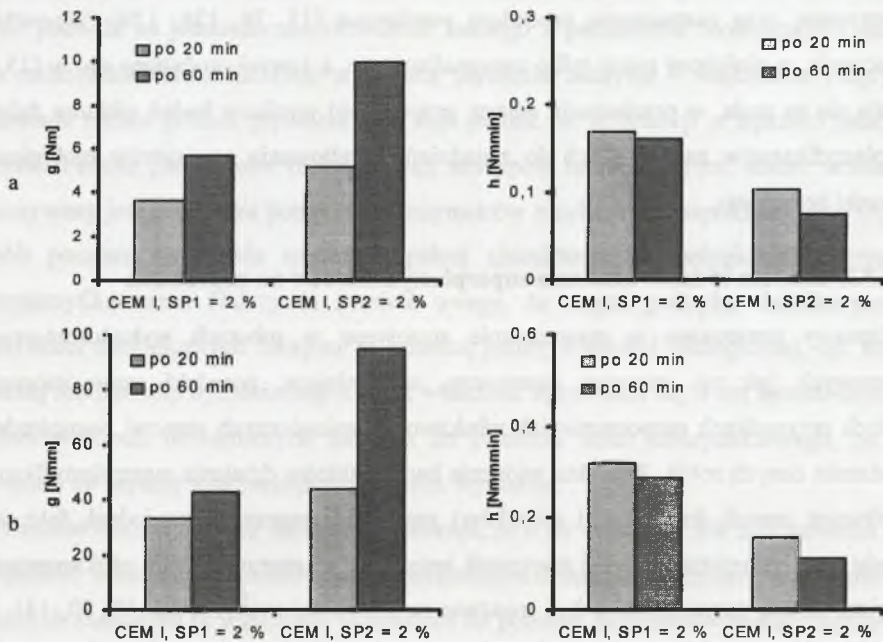
Zaprawy cementowe są powszechnie stosowane w robotach wykończeniowych i remontowych, jak np. zaprawy naprawcze, wypełniające, posadzki samopoziomujące. W takich przypadkach rozpoznanie ich właściwości reologicznych stanowi bezpośrednio o powodzeniu danych robót. Z punktu widzenia badań efektów działania superplastyfikatorów (jak również innych domieszek i dodatków) zasadnicze znaczenie ma jednak fakt, że ze względu na podobieństwo reologii mieszanek betonowych i zapraw, dobrze udokumentowane szeregiem badań, zaprawa może być uważana za model betonu¹ [17, 48, 53, 80, 141, 144, 180, 181]. Na rys. 5.3 - 5.5 przedstawiono rezultaty badań własnych wpływu rodzaju

¹ Różnica pomiędzy zaprawą a mieszanką betonową sprowadza się do ograniczenia uziarnienia kruszywa w zaprawie do frakcji piaskowych. Gdy skład zaprawy jest projektowany zgodnie z zasadami projektowania betonu, nazywana jest ona betonem piaskowym.



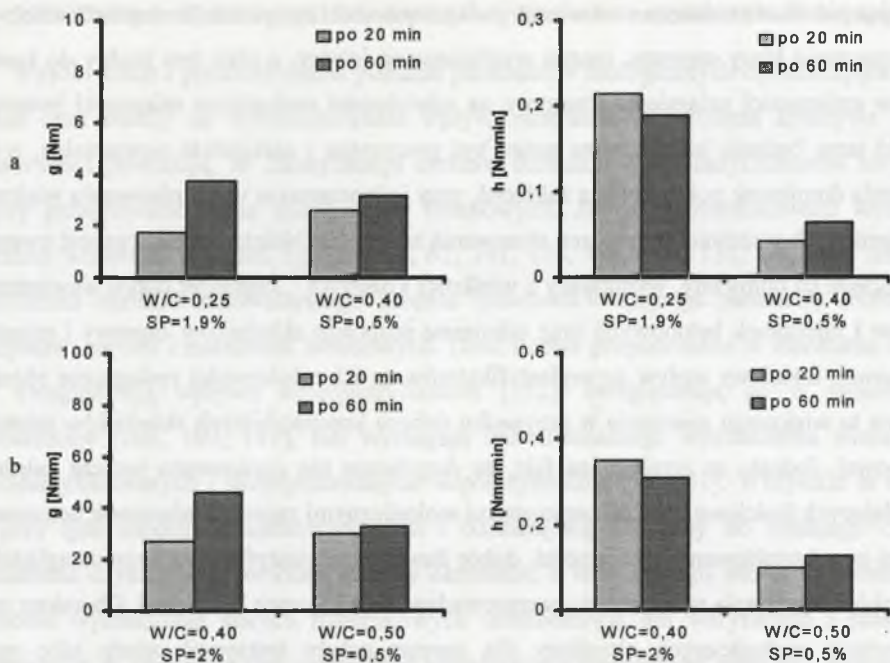
Rys. 5.3. Właściwości reologiczne mieszanek betonowych (a) i zapraw (b) z superplastyfikatorem PE i różnymi rodzajami cementu

Fig. 5.3. Rheological properties of fresh concrete (a) and mortars (b) with PE superplasticizer and different cement types



Rys. 5.4. Właściwości reologiczne mieszanek betonowych (a) i zapraw (b) z różnymi superplastyfikatorami PE (SP1 i SP2)

Fig. 5.4. Rheological properties of fresh concrete (a) and mortars (b) with different PE (SP1 i SP2) superplasticizers



Rys. 5.5. Charakter wpływu zmian wskaźnika W/C na właściwości reologiczne mieszanek betonowych (a) i zapraw (b) z różnymi dawkami superplastyfikatora PE

Fig. 5.5. Rheological properties of fresh concrete (a) and mortars (b) with different PE superplasticizer dosage and different W/C ratio

cementu, dawki superplastyfikatora i wskaźnika W/C na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie zapraw i mieszanek betonowych. Zależności te dobrze ilustrują jakościowo identyczny charakter zmian parametrów reologicznych zapraw i mieszanek betonowych z superplastyfikatorami. W związku z tym badania poznawcze wpływu superplastyfikatorów, a także innych domieszek i dodatków, na charakter i wielkość zmian parametrów reologicznych oraz badania w celu dobrania kompatybilnego układu cement - superplastyfikator w obecności dodatków i domieszek wykonywane są coraz powszechniej na zaprawach [116, 117, 118, 119, 120].

Traktując zaprawę jako model betonu, możliwe jest wykonanie badań efektów działania superplastyfikatora w różnych warunkach technologicznych na zaprawach, a następnie wykorzystanie uzyskanych zależności jakościowych do kształtowania urabialności mieszanki betonowej. W ten sposób można, w odniesieniu do badań na mieszankach betonowych, znacząco zwiększyć zakres badań, jednocześnie obniżając ich koszt i pracochłonność.

Stosując piasek o ustalonym uziarnieniu i właściwościach, np. piasek do zapraw normowych, do oznaczania klasy cementu, można wyeliminować istotny, a przy tym trudny do kontroli, wpływ zmienności uziarnienia kruszywa na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Dzięki temu badania laboratoryjne mogą być precyzyjne i całkowicie powtarzalne, a efekt działania domieszek pokazany bez zakłóceń, przy jednoczesnym wyeliminowaniu większości wymienionych wcześniej ograniczeń stosowania zaczynów. Należy jednak zwrócić uwagę, że ze względu na odmienny, wynikający z wielkości kruszywa², charakter oporu wewnętrznego zapraw i mieszanek betonowych oraz odmienne proporcje składników zaprawy i mieszanki betonowej, ilościowy wpływ superplastyfikatorów na ich właściwości reologiczne różni się. Nie ma to większego znaczenia w przypadku doboru kompatybilnych składników mieszanki betonowej. Jednak, ze względu na fakt, że dotychczas nie opracowano jeszcze zależności określających ilościowe związki parametrami reologicznymi zapraw i mieszanek betonowych, ostatni etap kształtowania urabialności, dobór dawki superplastyfikatora, przy uwzględnieniu warunków wykonania robót, należy przeprowadzać na mieszance betonowej. Charakter zmian parametrów reologicznych określony dla zapraw należy traktować wtedy jako ogólną wytyczną sposobu postępowania przy kształtowaniu parametrów reologicznych mieszanki betonowej i poddać doświadczalnej weryfikacji ilościowej.

W większości dostępnych w literaturze badań wpływu superplastyfikatorów przeprowadzonych na zaprawach pomiar parametrów reologicznych wykonywano reometrycznym testem urabialności [np.: 17, 48, 53, 80, 83, 139]. Do tego celu początkowo stosowano wiskozymetry o współosiowych cylindrach, których przydatność została wykazana w [13, 14]. Obecnie do pomiaru parametrów reologicznych zapraw stosuje się jednak reometry działające w oparciu o zasady testu dwupunktowego sformułowane w [159]. Pierwszym tego typu urządzeniem był ViscoCorder, który stanowił punkt wyjścia do opracowania szeregu innych urządzeń, w tym również popularnych i szeroko stosowanych reometrów Viskomat PC i NT [17, 20, 48, 83]. Reometr Viskomat PC został wykorzystany do pomiaru parametrów reologicznych zapraw w badaniach własnych przedstawionych w rozdziale 6.

² W przypadku zapraw o oporze wewnętrznym mieszanki decyduje przede wszystkim opór spójności, w przypadku mieszanek betonowych wzrost wielkości ziaren kruszywa powoduje, że opór wewnętrzny jest konsekwencją głównie tarcia wewnętrznego. Odmienny charakter zależności oporu wewnętrznego zapraw i mieszanek betonowych stanowi jeden z powodów odmiennego ilościowego wpływu superplastyfikatora na reologię tych materiałów.

5.3.3. Badanie efektów działania superplastyfikatorów na mieszankach betonowych

Wysoki koszt i pracochłonność pomiaru parametrów reologicznych ograniczająca zakres badań oraz trudny do wyeliminowania wpływ zmienności uziarnienia kruszywa na ich właściwości powodują, że identyfikacja efektów działania superplastyfikatorów nie jest z reguły przeprowadzana na mieszankach betonowych. Jak już wzmiankowano wcześniej, pomimo wieloletnich badań, np. [38, 59, 61, 101, 105, 106, 107, 131, 141], nie udało się dotychczas określić zadowalającego modelu ilościowo wiążącego parametry reologiczne zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych. Dość licznie proponowane w literaturze modele nie uwzględniają wpływu superplastyfikatora [152], uwzględniają go w sposób zbyt uproszczony [106, 107, 141], lub wymagają doświadczalnego wyznaczenia wielu bliżej niezidentyfikowanych i skomplikowanych współczynników [59, 131]. Wszystkie te modele są przy tym modelami matematycznymi i odnoszą się z zasady do wąskiego obszaru przestrzeni czynnikowej, w której zostały określone, a brak szeregu istotnych informacji o sposobie wyznaczenia stałych materiałowych uniemożliwia ich weryfikację i praktyczne stosowanie. W związku z tym ostatni etap kształtowania urabialności musi być wykonywany na mieszankach betonowych, a dane do kształtowania urabialności uzyskane w wyniku badań efektów działania superplastyfikatora na zaczynach lub zaprawach wymagają doświadczalnej weryfikacji. Miarodajność danych uzyskanych na zaczynach jest zdecydowanie mniejsza niż uzyskanych na zaprawach. W przypadku zaczynów konieczna jest weryfikacja tak jakościowa, jak i ilościowa uzyskanych zależności (patrz 5.3.1), w przypadku zapraw tylko ilościowa (patrz 5.3.2).

Do pomiaru parametrów reologicznych mieszanki betonowej najczęściej stosowane są, pomimo ich nieadekwatności, normowe testy opadu stożka i rozptywu [104, 122]. Testy te szeroko omówiono w pracach [33, 49, 136, 142, 152, 159, 172, 173]. Związki konsystencji mieszanki betonowej mierzonej różnymi testami jednopunktowymi z jej parametrami reologicznymi określone w [49, 159, 172] przedstawiono w tablicy 5.1. Za pomocą testu opadu stożka i testu rozptywu można oszacować granicę płynięcia, nie uzyskując jednak żadnej informacji o lepkości plastycznej mieszanki. Na oszacowanie lepkości plastycznej pozwalają natomiast niestandardowe testy techniczne stosowane do badania urabialności betonów samozagęszczalnych. Są to skrzynka wypływowa (L-box), skrzynka przelewowa (U-box), odwrócony stożek rozptywu oraz wielkogabarytowy lejek wypływowy (V-funnel) [172, 173]. W tych testach lepkość plastyczną ocenia się na podstawie pomiaru czasu przepływu, wypływu bądź rozptywu mieszanki. Związki przedstawione w tablicy, ze względu

Tablica 5.1

Korelacja technicznych testów urabialności z parametrami reologicznymi mieszanki betonowej

Zródło	Test	Granica płynięcia	Lepkość plastyczna
Tattersall i Banfill [159]	opad stożka	-0,924	-0,724
Osterberg wg [159]	opad stożka	-0,959	0,604
Andersen wg [49]	opad stożka	-0,961	0,623
Andersen wg [49]	rozptyw stożka	-0,934	0,674
Gołaszewski bad. własne	opad stożka	0,944	0,600
Gołaszewski bad. własne	rozptyw stożka	0,929	0,688
Urban [172]	średnica rozptywu stożka Abramsa	0,926	-
Urban [172]	jw. lecz czas osiągnięcia rozptywu 50 cm	-	0,913
Urban [172]	L-box	-	0,939
Urban [172]	V-funnel	-	0,920

na odmienny charakter układu obciążenia próbki, nie mają jednoznacznego sensu fizycznego i są aktualne tylko dla stosowanych przy określaniu tych związków reometrów. Jedynie w przypadku testu opadu stożka jego korelacja z granicą płynięcia wynika ze związku fizycznego. Tym niemniej, w przypadku braku możliwości bezpośredniego oznaczenia parametrów reologicznych mieszanki reometrycznym testem urabialności można znacząco podnieść efektywność ich kształtowania wykonując pomiar konsystencji mieszanki za pomocą dwóch różnych testów technicznych. Za pomocą jednego z nich, np. testu opadu stożka, można oszacować zmiany granicy płynięcia, a za pomocą drugiego, np. testu V-funnel, zmiany lepkości plastycznej, uzyskując w ten sposób zgrubną charakterystykę zmian właściwości reologicznych mieszanki. Oczywiście, wymagania w stosunku do parametrów reologicznych w takim przypadku muszą być określone stosownie do mierzonych tymi testami wielkości. Sposób powyższy jest zalecany w przypadku kształtowania właściwości reologicznych betonów wysokowartościowych i samozagęszczalnych, a jego skuteczność wykazano w [44, 49, 173].

Właściwym sposobem określania parametrów reologicznych mieszanki betonowej jest RTU. Pozwala on na określenie fizycznej charakterystyki materiałowej mieszanki betonowej, a stosowane procedury pomiarowe gwarantują powtarzalność i dużą niezależność od operatora. Obecnie stosuje się kilka różnych reometrów do mieszanek betonowych: TPWA Mk II Tattersalla i Bloomera [159] i jego modyfikacje [34], BML Viskometer Wallevika i Gjørva [176], BT RHEOM zbudowany w Laboratorium Centralnym Dróg i Mostów w Paryżu [78], BT2 zbudowany przez Schleibinger GmbH [53], a w Polsce ROD-1E zbudowany w Politechnice Śląskiej [152] oraz RMB zbudowany w Politechnice Krakowskiej [92]. Reometry te i ich charakterystyki omówiono szczegółowo w [152].

5.4. Procedura pomiaru parametrów reologicznych

Pomiar parametrów reologicznych mieszanki przy kształtowaniu urabialności powinien być prowadzony w warunkach imitujących warunki prowadzenia robót betonowych. Obecnie można wyróżnić dwa rodzaje procedur pomiaru parametrów reologicznych zapraw i mieszanek betonowych.

Pierwszy rodzaj obejmuje procedury, w których pomiar oporu płynięcia następuje przy stopniowym lub ciągłym zwiększaniu prędkości ścinania aż do uzyskania pewnego określonego maksimum, a następnie stopniowym lub ciągłym jej zmniejszaniu aż do zera [13, 17, 35, 46, 49, 78, 92, 137, 159]. Procedury takie pozwalają na określenie pętli histerezy krzywej płynięcia oraz wyznaczenie parametrów reologicznych mieszanki. Parametry te wyznacza się na podstawie pomiarów oporu płynięcia mieszanki przy malejących prędkościach ścinania. Ponieważ panuje przekonanie, że pętle histerezy mają ograniczone znaczenie praktyczne dla oceny reologicznych właściwości mieszanek betonowych (mogą być przydatne tylko do oceny zachowania się mieszanki przy niewielkich obciążeniach zewnętrznych), w procedurach pomiarowych pomija się zwykle etap stopniowego zwiększania prędkości ścinania od razu stosując prędkość maksymalną. Maksymalną prędkość ścinania dobiera się tak, aby odzwierciedlone były warunki obciążenia występujące w rzeczywistości podczas wykonania betonu, czas zwiększania i utrzymania maksymalnej prędkości ścinania dobiera się na tyle długi, aby uzyskać pełne zniszczenie struktury mieszanki, a pomiar oporu płynięcia przy malejących prędkościach ścinania prowadzi się w jak najkrótszym czasie. Całkowity czas pomiaru zwykle wynosi od 2 do 4 min [152]. W celu uzyskania informacji o zmianach parametrów reologicznych mieszanki w czasie pomiar musi być, po upływie określonego czasu, powtórzony. Pomiędzy pomiarami mieszanka zwykle jest przechowywana w pojemniku mieszalnika w spoczynku i dopiero bezpośrednio przed pomiarem poddawana krótkiemu, do 30 s mieszaniu [35, 49, 121, 174]. Stanowi to pewne ograniczenie tych procedur, wynikające z niepełnego odtworzenia warunków występujących przy robotach betonowych - w rzeczywistości rzadko mieszanka pozostaje przez dłuższy okres w spoczynku. Z drugiej jednak strony, krótki czas pomiaru parametrów reologicznych oraz ponowne mieszanie przed jego rozpoczęciem minimalizują możliwość wystąpienia efektów segregacji i sedymentacji mieszanki w trakcie wykonywania pomiaru. Typowym przykładem pierwszego rodzaju procedur pomiarowych jest procedura #1 przedstawiona na rys. 5.6 i w tabl. 5.2 [141]. Procedurę tę stosowano w części badań własnych przedstawionych w rozdziale 6.

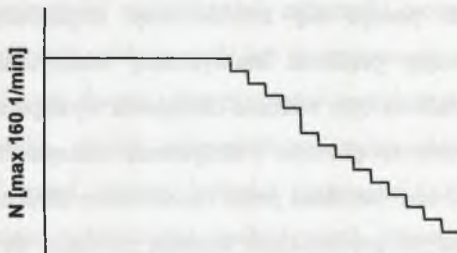
Tablica 5.2

Procedury pomiaru parametrów reologicznych zapraw

Procedura #1*	Procedura #2
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Rozpoczęcie pomiaru – stopniowy wzrost prędkości obrotowej od 0 do 160 obr/min. ❖ Utrzymanie przez 90 s stałej prędkości obrotowej 160 obr/min. ❖ Pomiar momentów oporu ścinania przy malejących prędkościach obrotowych 160-150-140-130-120-100-90-80-70-60-50-40-30-20 obr/min. Czas niezbędny do zmiany prędkości i wykonania 2 pomiarów momentu oporu ścinania wynosi przy danej prędkości 8,5 s. ❖ Po zakończeniu ostatniej rejestracji wzrost prędkości do prędkości obrotowej 160 obr/min, a następnie po 10 s redukcja do 80 obr/min i wykonanie rejestracji momentu oporu ścinania w celu określenia wskaźnika segregacji ** ❖ Zakończenie pomiaru. Całkowity czas trwania testu - 230 s. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Rozpoczęcie pomiaru – stopniowy wzrost prędkości obrotowej od 0 do 120 obr/min. ❖ Utrzymanie przez 10 min stałej prędkości obrotowej 120 obr/min. ❖ pomiar momentów oporu ścinania przy malejących prędkościach obrotowych 120-100-80-60-40-30-20 obr/min. Całkowity czas pomiaru - 70 s. ❖ Podniesienie prędkości obrotowej do prędkości 60 obr/min. Utrzymanie przez 39 min stałej prędkości obrotowej 60 obr/min ❖ Podniesienie prędkości obrotowej do 120 obr/min. Utrzymanie przez 10 min stałej prędkości obrotowej 120 obr/min. ❖ pomiar momentów oporu ścinania (analogicznie jak I pomiar). Całkowity czas pomiaru - 70 s. ❖ Zakończenie pomiaru. Całkowity czas trwania testu - 1 h 20 s.

* w procedurze #1 pomiar jest wykonywany w określonych czasach od zakończenia mieszania. Pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami zaprawę przechowuje się w mieszarce pod przykryciem. Bezpośrednio przed pomiarem zaprawę miesza się przez 30 s.

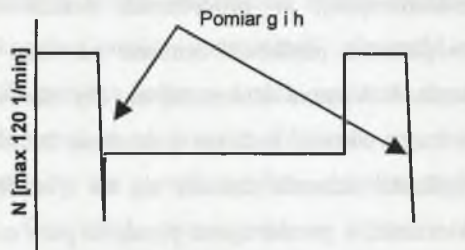
** opcjonalnie, w większości pomiarów wskaźnika segregacji nie określano



Czas pomiaru 3 min 50 s

Rys. 5.6. Schemat procedury pomiaru właściwości reologicznych mieszanki przy zmiennych, malejących prędkościach ścinania (tabl. 5.2)

Fig. 5.6. Scheme of procedure of mix rheological properties measurement at variable, decreasing shear rates (Table 5.2)



Czas pomiaru 60 min 20 s

Rys. 5.7. Schemat procedury pomiaru właściwości reologicznych mieszanki przy dwóch stałych prędkościach ścinania z pomiarem parametrów reologicznych po 10 i 60 min (tabl. 5.2)

Fig. 5.7. Scheme of procedure of mix rheological properties measurement at two constant shear rates with rheological parameters measurements after 10 and 60 min (Table 5.2)

Drugi rodzaj procedur polega na ciągłym pomiarze oporu płynięcia przy określonej stałej prędkości ścinania lub przy kilku prędkościach ścinania zmienianych jednak w dużych odstępach czasu [np. 53, 83, 164, 181]. Umożliwiają one ciągły pomiar zmian oporu ścinania w czasie, w warunkach uwzględniających obciążenia występujące przy produkcji, transporcie i układaniu mieszanki betonowej. W związku z tym w większym stopniu niż wcześniej przedstawione procedury oddają rzeczywisty charakter zmian właściwości reologicznych mieszanki betonowej w czasie. Pomiar prowadzony jest zwykle przez okres 60 - 180 min od

zmieszania składników, przy od 1 do 3 różnych prędkościach ścinania. Ciągły pomiar oporu ścinania przy stałej prędkości ścinania zwiększa ryzyko wystąpienia efektów sedymentacji i segregacji mieszanki. Jak to jednak wykazano w badaniach [83, 164] i w badaniach własnych, przy odpowiednio dobranych prędkościach ścinania dobrze zaprojektowane mieszanki nie wykazują oznak segregacji i sedymentacji.

Metoda ciągłego pomiaru oporu ścinania w swojej klasycznej postaci ma bardzo istotną wadę. Ze względu na pomiar oporu ścinania przy jednej prędkości ścinania nie jest możliwe określenie parametrów reologicznych mieszanki. Możliwości tej nie ma również wtedy, gdy prędkość ścinania zmienia się w zbyt dużych odstępach czasu (rys. 3.57). Taki pomiar nie identyfikuje więc jednoznacznie właściwości fizycznych mieszanki i, pomimo stosowania technik reometrycznych, jest w istocie pomiarem jednopunktowym. W celu określenia zmian wielkości parametrów reologicznych w czasie konieczne jest wyznaczenie w określonych momentach krzywej płynięcia poprzez pomiar oporów ścinania przy kilku istotnie różnych prędkościach ścinania.

Procedurę pomiaru właściwości reologicznych mieszanki, łączącą w sobie cechy obu omówionych rodzajów procedur, opracował autor przy współpracy ze Szwabowskim. Procedurę tę przedstawiono na rys. 5.7 i w tablicy 5.2. Symulowane są w niej warunki występujące przy transporcie mieszanki betonowej - ciągle mieszanie w trakcie transportu mieszalnikiem samochodowym oraz zwiększone obciążenia mieszanki przy jej załadunku do i wyładunku z mieszalnika. Pomiar w celu określenia parametrów reologicznych mieszanki wykonywany jest po 10 i 60 min od rozpoczęcia pomiaru. Procedurę tę stosowano w większości badań własnych przedstawionych w rozdziale 6.

5.5. PODSUMOWANIE

Testem pozwalającym na miarodajną identyfikację właściwości reologicznych mieszanek z dodatkiem superplastyfikatora i racjonalne kształtowanie zgodnie z wymaganymi jej parametrów reologicznych jest obecnie reometryczny test urabialności. Jego wyniki, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych za pomocą powszechnie stosowanych testów jednopunktowych, określają rzeczywiste fizyczne, a ściślej reologiczne charakterystyki materiałowe mieszanki betonowej. Reometryczny test urabialności potwierdził swoją wysoką przydatność w badaniach właściwości reologicznych betonów z superplastyfikatorami, szczególnie betonów nowych generacji, a obecnie jest również wprowadzany do praktyki projektowania i wykonywania betonów. Barrierami utrudniającymi jego powszechne stosowanie są wysoki koszt aparatów, skomplikowana w stosunku do standardowych testów

technicznych procedura pomiarowa i brak standaryzacji testu. Prace w kierunku uproszczenia i standaryzacji procedur testu reometrycznego są obecnie intensywnie prowadzone i bliska jest, zdaniem autora, chwila ich zakończenia z powodzeniem. W przypadku braku możliwości pomiaru parametrów reologicznych mieszanki reometrycznym testem urabialności kształtowanie urabialności należy prowadzić w oparciu o pomiar parametrów reologicznych za pomocą skorelowanych z nimi testów technicznych. Sposób ten nie gwarantuje wprowadzie uzyskania tak dobrych efektów jak w przypadku reometrycznego testu urabialności, jednak w wielu przypadkach jest wystarczająco skuteczny.

Podobieństwo charakteru i zakresu wpływu superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanek betonowych i zapraw pozwala na przeprowadzenie reologicznej identyfikacji efektów ich działania na zmodyfikowanych ze względu na obecność superplastyfikatora zaprawach normowych wg PN EN 196-1. Stosując takie zaprawy uwzględnia się wpływ zjawisk kapilarnych związanych z obecnością kruszywa w mieszance na parametry reologiczne mieszanki z superplastyfikatorem - nieuwzględnienie tych zjawisk jest powodem ograniczonej przydatności badań efektów działania superplastyfikatora na zaczynach do zagadnień kształtowania urabialności. Stosując normy wg PN EN 196-1 piasek do zapraw eliminuje się także utrudniający interpretację wyników badań efektów działania superplastyfikatora na mieszankach betonowych wpływ zmienności uziarnienia kruszywa. Identyfikacja reologiczna efektów działania przeprowadzona na zaprawach umożliwia ocenę i wybór kompatybilnego z cementem superplastyfikatora w obecności innych dodatków, domieszek i w warunkach technologicznych wykonania betonu oraz umożliwia opracowanie wariantów korygowania parametrów reologicznych w zależności od zmian czynników efektywności superplastyfikatora. Ze względu na odmienny charakter oporu płynięcia zapraw i mieszanek betonowych uzyskane na zaprawach zależności wymagają ilościowej weryfikacji na mieszankach betonowych.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wyniki badań efektów działania superplastyfikatora przeprowadzone na zaczynach, ze względu na wskazane w rozdziale 5.3.1 różnice pomiędzy ich reologią a reologią mieszanek betonowych, nie są miarodajne w zagadnieniach kształtowania parametrów reologicznych mieszanek betonowych i, zdaniem autora, wykorzystywanie ich w tym celu nie jest zasadne. Stwierdzenie to dotyczy również szerokich badań podstawowych mechanizmu działania superplastyfikatorów przedstawionych w rozdziale 3.7.1. Wyniki tych badań stanowią jednak cenne źródło informacji o wpływie charakterystyk cementu i superplastyfikatora i ich wzajemnego współdziałania na efekt upłynnienia i mogą być bardzo pomocne przy wstępnej selekcji składników betonu.

6. WPŁYW SUPERPLASTYFIKATORÓW NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANKI - BADANIA WŁASNE

6.1. UWAGI OGÓLNE

Parametry reologiczne mieszanki betonowej zależą od stanu jej struktury, określonej jej składem i właściwościami składników (przede wszystkim właściwościami kruszywa, cementu, zączynu cementowego, obecnością i naturą domieszek, względnymi proporcjami składników) oraz od czasu, jaki upłynął od zmieszania składników. Związki stanu struktury mieszanki z jej parametrami reologicznymi, pozwalające na kształtowanie urabialności betonów zwykłych, omówiono szczegółowo w pracach [152, 154, 161]. W niniejszym rozdziale skoncentrowano się wyłącznie na zagadnieniach wpływu superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanek.

Jak już stwierdzono wcześniej, efekty działania superplastyfikatora zależą od szeregu czynników związanych ze składem, właściwościami składników i warunkami wykonania oraz występujących między nimi współdziałań. Ponadto wykazują one dużą wrażliwość na drobne nieraz zmiany tych czynników, a zwłaszcza charakterystyk cementu i dodatków mineralnych. W pełni miarodajne informacje o efektach działania określonego superplastyfikatora w określonych warunkach technologicznych, niezbędne do skutecznego kształtowania parametrów reologicznych, mogą być uzyskane w związku z tym tylko doświadczalnie, przy zastosowaniu reometrycznego testu urabialności.

Przy kształtowaniu urabialności bardzo przydatne są ogólne zależności wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki. Znajomość takich zależności znacznie ułatwia proces kształtowania urabialności i ogranicza zakres koniecznych badań efektywności działania superplastyfikatora. W niektórych przypadkach można je ograniczyć tylko do badań właściwości reologicznych samej mieszanki, przyjmując superplastyfikator oraz ustalając warianty korygowania parametrów reologicznych mieszanki w oparciu o określone wcześniej zależności ogólne. Kształtowanie urabialności sprowadza się wtedy do ustalenia koniecznej dawki superplastyfikatora i doświadczalnej weryfikacji poprawności przyjętych wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki.

Jak to pokazano w rozdziale 3, dotychczasowy dorobek badawczy w zakresie efektów działania superplastyfikatora nie jest jeszcze wystarczający do uogólnienia ich wpływu na właściwości reologiczne mieszanki. W niniejszej pracy podjęto próbę kompleksowego scharakteryzowania efektów działania superplastyfikatorów opierając się na systematycznych badaniach własnych, uzupełniających i rozszerzających stan wiedzy w tym zakresie.

W badaniach własnych określono wpływ następujących czynników na efekty działania superplastyfikatorów:

- ❖ rodzaj, właściwości i dawkę superplastyfikatora;
- ❖ wskaźnik W/C;
- ❖ rodzaj oraz skład chemiczny i mineralogiczny cementu;
- ❖ moment dozowania superplastyfikatora w stosunku do dozowania wody zarobowej;
- ❖ temperaturę mieszanki betonowej;
- ❖ obecność innych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych.

Badania, ze względu na łatwość i jednoznaczność ich analizy, podzielono na kilka etapów. W poszczególnych etapach badano wpływ wybranych czynników efektywności superplastyfikatora, pozostałe czynniki ustalając na określonym poziomie i traktując jako stałe. Dokładną informację o metodach badań własnych obejmującą: plany badań, poziomy badanych czynników zmiennych, poziomy czynników stałych, właściwości składników i składy mieszanek oraz warunki prowadzenia badań przedstawiono w tablicach 6.3, 6.5, 6.8, 6.13, 6.15, 6.17. Zakres zmienności badanych czynników określono na podstawie analizy danych dotyczących właściwości najczęściej stosowanych cementów i superplastyfikatorów [74, 76, 113, 122], oraz typowych metod i warunków realizacji robót betonowych [2, 104]:

- ❖ stopień przemiału cementu – 320 – 420 m²/kg - odpowiadający klasom 32,5, 42,5 i 52,5;
- ❖ skład mineralny i chemiczny cementu – zawartość C₃A 2 – 12%; Na₂O_{eq} 0,3 – 1,1%; SO₃ 2,5 – 3,5% cementu wagowo - co odpowiada zmienności składów typowych cementów dostępnych na krajowym rynku. W badaniach jako czynnik zmienny traktowano Na₂O_{eq}, czyli równoważnik sodowy sumy alkaliów wyliczony z zależności Na₂O_{eq} = Na₂O + 0,658 K₂O. Wartość ta podawana jest jako jedna z podstawowych charakterystyk cementu. Należy jednak zwrócić uwagę, że zależnie od zawartości SO₃ w klinkierze, alkalia w cemencie mogą występować w postaci Na₂SO₄ lub K₂SO₄ lub związane z C₃A i C₂S. Kiedy klinkier zawiera stosunkowo dużą ilość SO₃, znacząca ilość alkaliów przechodzi do roztworu w ciągu kilku minut. Jeśli klinkier zawiera niewielką ilość SO₃, Na₂O i K₂O są przyłączane preferencyjnie do faz C₃A i C₂S klinkieru portlandzkiego. W związku z tym pomimo identycznej zawartości Na₂O_{eq} w cemencie, rzeczywista ilość alkaliów

rozpuszczonych w zaczynie cementowym może być w początkowym okresie hydratacji różna. Sama zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie nie przesądza więc jednoznacznie o jego możliwym współdziałaniu z superplastyfikatorem i należy ją rozpatrywać przy uwzględnieniu zawartości SO_3 w klinkierze. Dla badanych cementów zawartości łatwo rozpuszczonych alkaliów w cemencie nie określono, do ich przygotowania dobrano jednak cementy z klinkierów o zbliżonym stosunku molowym $\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. Dzięki temu udział alkaliów łatwo rozpuszczalnych w ich całkowitej ilości we wszystkich badanych cementach utrzymano na podobnym poziomie. Umożliwia to adekwatne jakościowo określenie wpływu zmian zawartości alkaliów w cemencie na efekty działania superplastyfikatora. Zawartość SO_3 przyjęto w stosunkowo wąskim zakresie zmienności mając na uwadze uniknięcie zaburzeń procesu hydratacji cementu;

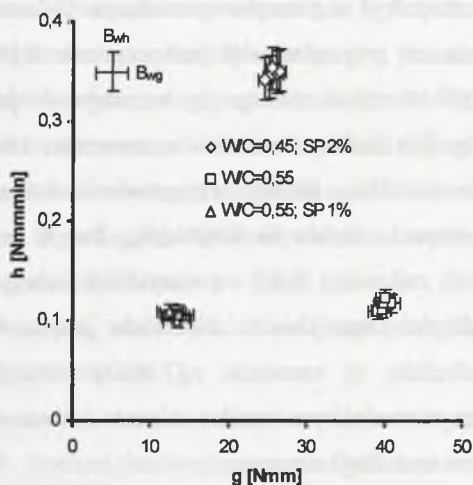
- ❖ wskaźnik W/C – 0,35 – 0,55;
- ❖ moment dozowania superplastyfikatora – z wodą zarobową lub z opóźnieniem do 1 min, większe opóźnienie istotnie obniża efektywność i wydajność procesu mieszania;
- ❖ temperatura mieszanki betonowej – od 10 do 30°C – zakres temperatur nie wymuszający stosowania zabiegów specjalnych w celu chłodzenia lub podgrzewania mieszanki;
- ❖ dodatek domieszek napowietrzających i domieszek opóźniających wiązanie cementu;
- ❖ dodatek pyłu krzemionkowego i popiołu lotnego.

Przy doborze superplastyfikatorów do badań kierowano się przede wszystkim ogólnymi danymi o ich składzie i budowie chemicznej oraz dostępnością na rynku, wybierając popularne domieszki o odmiennym składzie chemicznym – SNF, SMF, PC i PE, a w przypadku tych ostatnich również domieszki o odmiennej masie cząsteczkowej polimeru. Podstawowe właściwości superplastyfikatorów stosowanych w badaniach przedstawiono w tablicy 6.1.

Tablica 6.1

Właściwości superplastyfikatorów stosowanych w badaniach

Domieszka	Składnik bazowy	Gęstość [g/cm ³]	Stężenie [%]
SNF1	sulfonowana żywica formaldehydowo-naftalenowa	1,09	26
SNF2	sulfonowana żywica formaldehydowo-naftalenowa	1,11	30
SNF3	sulfonowana żywica formaldehydowo-naftalenowa	1,20	26
SMF1	sulfonowana żywica formaldehydowo-melaminowa	1,10	28
SMF2	sulfonowana żywica formaldehydowo-melaminowa	1,09	36
SNFL	sulfonowana żywica formaldehydowo-naftalenowa + lignosulfonian	1,10	26
PC1	polimer karboksylowy	1,06	40
PE1, PE1/b	polieter LMW (niska masa cząsteczkowa)	1,09/1,05	17/18
PE2	polieter MMW (średnia masa cząsteczkowa)	1,05	-
PE3	polieter HMW (wysoka masa cząsteczkowa)	1,05	36



Tablica 6.2

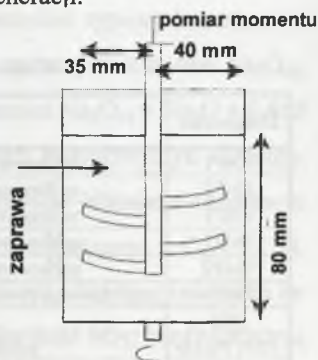
Rozkład wielkości ziaren piasku normowego CEN wg PN EN 196-1

Rozmiar sита [mm]	Pozostaje na sicie [%]
2,00	0
1,60	7±5
1,00	33±5
0,50	67±5
0,08	99±1

Rys. 6.1. Zakres zmian parametrów reologicznych zapraw wywołany zmianami uziarnienia piasku normowego CEN

Fig. 6.1. Range of changes of rheological parameters due variation of CEN model sand grading

Pomiar parametrów reologicznych mieszanek w badaniach własnych wykonywano reometrycznym testem urabialności, stosując modyfikowane ze względu na wskaźnik W/C i dodatek superplastyfikatora zaprawy normowe wg PN-EN 196-1. Jako kruszywo stosowano piasek do zapraw normowych CEN o uziarnieniu wg tablicy 6.2. Stosowanie normowego kruszywa pozwala praktycznie na wyeliminowanie wpływu zmienności kruszywa na parametry reologiczne mieszanki umożliwiając uzyskanie jednoznacznej informacji o efektach działania superplastyfikatorów (rys. 6.1). Równocześnie prowadzenie badań na zaprawach pozwala na ograniczenie ich pracochłonności i kosztu. Należy tu podkreślić, że zarówno analiza dostępnych danych literaturowych, jak i badania własne dowodzą, że charakterystyka reologiczna zapraw normowych o wskaźniku W/C=0,35-0,55 odpowiada jakościowo charakterystyce reologicznej mieszanek betonowych o wskaźniku W/C=0,25-0,40 z kruszywem do 16 mm, z ilością spoiwa (cement + dodatki) 400 - 550 kg/m³ (rys. 5.2 - 5.4), a więc mieszanek o składzie odpowiadającym betonom nowej generacji.



Rys. 6.2. Viskomat PC i jego układ pomiarowy

Fig. 6.2. Viskomat PC and its measuring element

Pomiary parametrów reologicznych wykonano stosując reometr Viskomat PC i procedury pomiarowe #1 i #2 według tabl. 5.2. Wyniki pomiarów parametrów reologicznych przedstawiono w postaci umownych parametrów g i h odpowiadających odpowiednio granicy płynięcia i lepkości plastycznej (patrz rozdział 5.2). Reometr i jego układ pomiarowy przedstawiono na rys. 6.2. Podstawy pomiaru parametrów reologicznych reometrycznym testem urabialności omówiono w rozdziale 5, szerzej przedstawiono je w pracach [152, 159].

6.2. WPŁYW DAWKI I RODZAJU SUPERPLASTYFIKATORA ORAZ WSKAŹNIKA W/C

Rodzaj i dawka superplastyfikatora mają decydujące znaczenie dla właściwości reologicznych mieszanek nimi modyfikowanych. Wpływ ten był przedmiotem wielu badań, głównie wykorzystujących testy techniczne, jednak dostępna jest również pewna ilość danych uzyskanych za pomocą testu reometrycznego dla mieszanek betonowych i zapraw [36, 46, 48, 49, 68, 77, 79, 137, 138, 143, 146, 147, 159, 160, 173, 174].

Panuje zgodny pogląd, że dodanie superplastyfikatora do mieszanki betonowej powoduje zawsze spadek jej g , a wystąpienie tego efektu jest niezależne od wskaźnika W/C, rodzaju cementu i rodzaju superplastyfikatora. Przy określonej dawce superplastyfikatora zakres tego spadku zależy przede wszystkim od rodzaju superplastyfikatora, wskaźnika W/C oraz rodzaju cementu. Zwiększanie dawki superplastyfikatora powoduje dalszy spadek g , aż do osiągnięcia pewnego minimum, kiedy to dalsze jej zwiększanie nie powoduje już istotnych zmian tego parametru. Niektóre badania, np. [173] oraz badania autora (np. rys. 6.6), wskazują na tendencję do nieznacznego wzrostu g przy bardzo dużych dawkach superplastyfikatora. Efekt ten ujawnia się przede wszystkim w przypadku stosowania superplastyfikatorów PC i PE, a jego wpływ na urabialność jest marginalny. Dawka, przy której uzyskuje się minimalne g , nazywana jest punktem saturacji cementu danym superplastyfikatorem. Porównanie punktów saturacji cementu z różnymi superplastyfikatorów uznawane jest powszechnie za podstawę do oceny i wyboru kompatybilnego układu cement - superplastyfikator, aczkolwiek jeśli badanie to nie jest wykonywane metodami reometrycznymi, dobór kompatybilnego superplastyfikatora może nie być optymalny [2, 104].

Wpływ dawki superplastyfikatora na h mieszanek betonowych nie jest tak jednoznaczny jak w przypadku wpływu na ich g . Wpływ superplastyfikatorów na h mieszanek betonowych jest też mniej znaczący niż wpływ na ich g , w związku z czym często wartości h przypisuje się mniejsze znaczenie technologiczne. O ile takie podejście w przypadku betonów zwykłych, o niskiej wartości h , jest w pewnym stopniu uzasadnione, to w przypadku betonów nowej

generacji pomijanie tego wpływu jest niedopuszczalne. Wartość h stanowi bowiem w przypadku tych betonów o oporze płynięcia i o stabilności mieszanki i bez uwzględnienia jej zmian skuteczne kształtowanie parametrów reologicznych mieszanki nie jest możliwe. Wielkość i charakter zmian h zależą przede wszystkim od rodzaju superplastyfikatora, a przy określonym jego rodzaju od jego dawki i wskaźnika W/C. Pewien wpływ na charakter zmian h mieszanki może mieć również skład cementu, jednak jego znaczenie, jak to wykazano w rozdziale 6.3, jest w tym przypadku mniejsze. W zależności od ww. czynników przy wzrastającej dawce superplastyfikatora h mieszanki betonowej może wzrastać, maleć lub pozostawać na stałym poziomie.

Wpływ dawki superplastyfikatorów SNF i SMF na wartość g i h mieszanek betonowych o różnym W/C jest dość dobrze udokumentowany w literaturze, a podsumowany został w pracach [49, 152, 160] i w rozdziale 3.7 niniejszej pracy. Weryfikujące badania wpływu dawki SNF i SMF na parametry reologiczne zapraw o różnych wskaźnikach W/C przeprowadzono również w ramach badań własnych. Podstawowe informacje o metodyce tych badań przedstawiono w tabl. 6.3, natomiast uzyskane zależności na rys. 6.3.

Dodanie superplastyfikatorów SNF i SMF do mieszanki o określonym W/C powoduje obniżenie wartości g , przy czym superplastyfikator SNF działa efektywniej niż SMF - stosowany w tej samej dawce powoduje większy spadek wartości g (rys. 6.3). Zwraca również uwagę, że minimalna wartość g zapraw, jaką można uzyskać, wzrasta wraz z obniżaniem W/C. Zakres zmian wartości g w wyniku zwiększania dawki superplastyfikatora zależy od W/C, i jest zdecydowanie większy dla mieszanek o niskim wskaźniku W/C.

Tablica 6.3

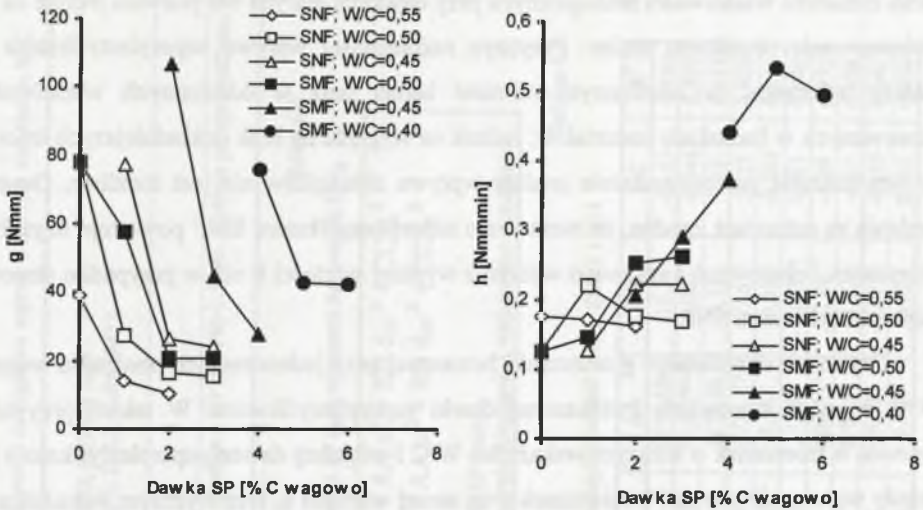
Metodyka badań własnych wpływu rodzaju i dawki superplastyfikatorów SNF i SMF na właściwości reologiczne zapraw o różnym wskaźniku W/C

Czynniki zmienne	Rodzaj superplastyfikatora	2 poziomy	SNF1, SMF1 (wg tabl. 6.1)
	Wskaźnik W/C	3 poziomy	0,45; 0,50, 0,55
Czynniki stałe	Dawka superplastyfikatora	3 poziomy	1; 2; 3% dla SNF1; 2; 2,5; 3% dla SMF1
	zależnie od W/C wg rys. 6.39		
Czynniki stałe	Ilość cementu, rodzaj i uziarnienie kruszywa - zaprawa normowa wg PN EN 196		
	Moment dozowania superplastyfikatora SNF1 i SMF1 - opóźnienie 1 min		
	Cement CEM I 32,5 (wg tabl. 6.4)		
Metoda badania	Temperatura $T=20^{\circ}\text{C}$		
	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #1 (wg tabl. 5.2). Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999		

Tablica 6.4

Skład chemiczny i mineralogiczny cementu stosowanego w badaniach wg tablicy 6.3

Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny cementu [%]											Pow. właściwa [m ² /kg]
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
CEM I 32,5	19,5	63,5	5,8	2,8	1,37	0,83	2,7	57,6	11,2	10,6	8,6	329



Rys. 6.3. Wpływ dawki superplastyfikatorów typu SNF i SMF (SNF1 i SMF1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw wg tablicy 6.3 o różnym W/C po 10 min, metodyka badań wg tablicy 6.3

Fig. 6.3. Influence of SNF and SMF superplasticizers (SNF1 and SMF1 acc. table 6.1) on g and h parameters of different W/C ratio mortars after 10 min, testing methodology according table 6.3

Charakter wpływu zwiększania dawki superplastyfikatora SNF na h mieszanki betonowej zależy od wskaźnika W/C. Przy wysokim W/C wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora wartość h nie zmienia się lub lekko maleje. Przy niskim wskaźniku W/C zwiększanie dawki superplastyfikatora wywołuje początkowo wzrost h zaprawy, a następnie, po osiągnięciu pewnej szczególnej dawki, wyraźny spadek h . W przypadku zapraw z dodatkiem superplastyfikatora SMF występuje stały, niezależnie od wielkości wskaźnika W/C, trend do wzrostu wartości h wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora. Niewielki spadek h stwierdzono jedynie dla zapraw o wskaźniku W/C=0,40 i dawce superplastyfikatora 6%.

Efekty wpływu superplastyfikatorów SNF i SMF na wartość g oraz superplastyfikatora SNF na wartość h zapraw pozostają w całkowitej zgodności z wynikami badań [35, 36, 49, 159] mieszanek betonowych omówionych w rozdziale 3.7. Jednak w przypadku wpływu superplastyfikatora SMF na wartość h występują znaczące rozbieżności. Według badań [159] charakter wpływu dawki superplastyfikatora SMF wartość h jest analogiczny jak w przypadku superplastyfikatora SNF - wartość h początkowo rośnie wraz ze wzrostem jego dawki, a po osiągnięciu pewnej dawki dalszy jej wzrost powoduje spadek wartości h . Natomiast według [35, 36] wartość h dla mieszanek betonowych o wysokim W/C nie zmienia się ze wzrostem dawki superplastyfikatora SMF, natomiast w przypadku mieszanek betonowych o niskim W/C i przy dużych dawkach superplastyfikatora gwałtownie maleje.

Brak oznaczeń właściwości reologicznych przy dawkach małych nie pozwala jednak na pełne zobrazowanie charakteru zmian. Przyczyn rozbieżności wpływu superplastyfikatora SMF należy upatrywać w odmiennym zakresie badań oraz w odmiennych właściwościach stosowanych w badaniach materiałów, jednak ze względu na brak dokładniejszych informacji w tym zakresie przeprowadzenie analizy wpływu składników nie jest możliwe. Omawiane badania są natomiast zgodne, że stosowanie superplastyfikatora SMF powoduje uzyskiwanie mieszanek betonowych i zapraw o wyraźnie wyższej wartości h niż w przypadku stosowania superplastyfikatora SNF.

Uzyskanie określonego g mieszanki betonowej przy jednoczesnym obniżaniu wskaźnika W/C wymaga stosowania zwiększonej dawki superplastyfikatora. W takich przypadkach wartość h mieszanek o niższym wskaźniku W/C i większej dawce superplastyfikatora jest z reguły wyższa niż wartość h mieszanek o tej samej wartości g , lecz wyższym wskaźniku W/C bez lub z mniejszą dawką superplastyfikatora. Ten efekt stosowania superplastyfikatorów, który dobrze ilustruje rys. 6.3, stanowi, klasyczny już, przykład dowodzący małej przydatności jednopunktowych testów technicznych do pomiaru właściwości mieszanek betonowych, szczególnie betonów nowych generacji.

Wpływ dawki superplastyfikatorów PC i PE na właściwości reologiczne mieszanek jest, jak to wykazano w rozdziale 3.7, rozpoznany w znacznie mniejszym stopniu. Systematyczne badania w tym zakresie przeprowadzili Szwabowski i autor [48, 143]. W badaniach tych porównano wpływ superplastyfikatorów PC, SNF i SMF na właściwości reologiczne zapraw. Podstawowe informacje o przyjętej metodyce tych badań przedstawiono w tablicy 6.5. Badania zrealizowano wykorzystując program statyczny selekcyjny trójwartościowy typu 2^3 z punktami gwiazdowymi i z 2 punktami centralnymi. Program ten pozwala na przedstawienie uzyskanych zależności wartości g i h od zmian wskaźnika W/C, dawki i momentu dozowania superplastyfikatora w formie powierzchni odpowiedzi przy przyjęciu jako funkcji odpowiedzi wielomianu drugiego stopnia z uwzględnieniem interakcji 2 rzędu (tabl. 6.6) i spełniając wszystkie sformułowane w rozdziale 4 warunki znakomicie nadaje się do identyfikacji reologicznej efektów działania superplastyfikatora oraz umożliwia porównania efektywności działania superplastyfikatorów. Dokładny opis przyjętego planu i metod statystycznej analizy wyników badań przedstawiono w [114, 157, 182]. Statystyczne opracowanie wyników badań wykonano za pomocą programu STATGRAPHICS 7.0 Plus®. Współczynniki regresji oraz współczynnik korelacji wartości obliczeniowych i pomierzonych określający adekwatność przyjętego modelu (tabl. 6.6) przedstawiono w tablicy 6.7.

Tablica 6.5

Metodyka badań własnych wpływu rodzaju, momentu dozowania i dawki superplastyfikatora na właściwości reologiczne zapraw o różnym wskaźniku W/C

Czynniki zmienne	Rodzaj superplastyfikatora A: Wskaźnik W/C B: Dawka superplastyfikatora C: Moment dozowania	3 poziomy 3 poziomy 3 poziomy 3 poziomy	SNF1, SMF1, PC1i (wg tablicy 6.1) 0,44; 0,47, 0,50 dla PC1i i SNF1; 0,47; 0,50; 0,53 dla SMF1 1; 1,5; 2% dla PC1i; 1,5; 2; 2,5% dla SNF1; 2; 2,5; 3 dla SMF1 opóźnienie 0; 0,5; 1 min
Czynniki stałe	Ilość cementu, rodzaj i uziamienie kruszywa - zaprawa normowa wg PN EN 196 Rodzaj cementu (skład cementu wg tabl. 6.4), temperatura T=20°C		
Metoda badania	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #1. Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999		

Tablica 6.6

Model matematyczny zależności parametrów reologicznych zapraw od wskaźnika W/C ω; dawki SP d_{sp} i momentu dozowania SP t_d

$$g(\omega, d_{sp}, t_d) = G + A \omega + B d_{sp} + C t_d + AB \omega d_{sp} + AC \omega t_d + BC d_{sp} t_d + AA \omega^2 + BB d_{sp}^2 + CC t_d^2$$

$$h(\omega, d_{sp}, t_d) = H + A \omega + B d_{sp} + C t_d + AB \omega d_{sp} + AC \omega t_d + BC d_{sp} t_d + AA \omega^2 + BB d_{sp}^2 + CC t_d^2$$

gdzie g, h - wartości parametrów reologicznych [Nmm], [Nmmmin],

ω - wskaźnik W/C, d_{sp} - dawka SP [% cementu wagowo], t_d - moment dozowania SP [min]

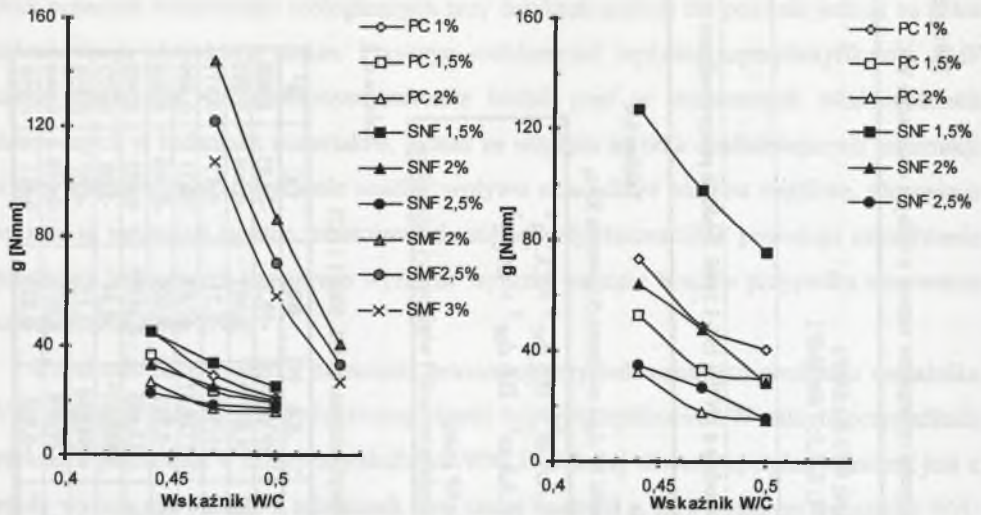
G, H, A, B, C, AB, AC, BC, AA, BB, CC - współczynniki regresji zależne od rodzaju mieszanki i właściwości składników

Tablica 6.7

Współczynniki regresji i współczynnik korelacji modelu wg tabl. 6.6 dla zapraw z superplastyfikatorami SNF1, SMF1 i PC1

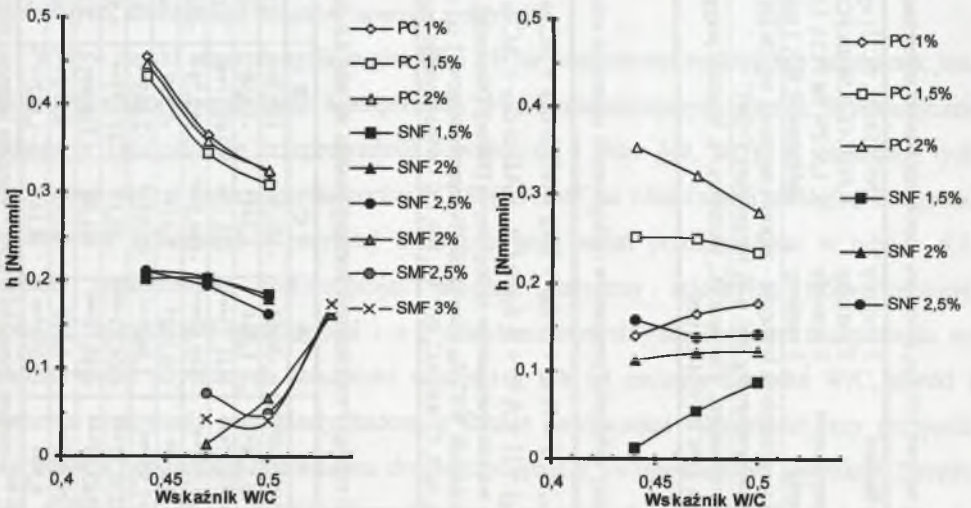
	G/H	A	B	C	AB	AC	BC	AA	BB	CC	R ²	
SP SMF	g ₁₀	3531,55	-11923,10***	-50,68	-101,56*	165,70	219,17	2,33	9975,48	-10,31	-24,03	0,980
	h ₁₀	19,141	-75,528**	1,004	1,241*	-1,658	-0,043	74,827**	0,007	-0,046	0,897	
SP SNF	g ₁₀	708,65	-2159,57***	-141,73***	-33,12*	241,17***	32,83	4,75	1670,50	3,71	7,37	0,971
	g ₅₀	693,29	67,05***	-549,19***	-194,37**	552,79	265,45	20,69	-1724,47	67,65	20,23	0,989
	h ₁₀	-2,284	9,240*	0,318*	0,419*	-0,517	-0,700	-0,036	-8,927	-0,022	-0,009	0,816
	h ₅₀	0,022	-7,551**	1,960***	0,195**	-2,805**	0,012	-0,086	13,685	-0,163**	0,003	0,940
SP PC	g ₁₀	1415,21	-5230,31***	-104,85***	-26,15	213,75**	52,58	2,36	4888,51*	-2,88	-5,08	0,972
	g ₅₀	2508,07	-9382,87***	-188,10***	-61,08	326,00*	133,33	1,26	8983,91	1,12	-6,07	0,958
	h ₁₀	8,007	-29,903**	-0,270	0,195	0,075	0,008	0,008	29,674	0,075	-0,059	0,940
	h ₅₀	-2,662	8,904	1,074***	-0,149	-1,842**	0,142	0,061	-6,935	-0,027	0,011	0,958

*** - poziom istotności = 0,001; ** - poziom istotności = 0,01; * - poziom istotności 0,05



Rys. 6.4. Wpływ wskaźnika W/C i dawki superplastyfikatorów PC, SNF i SMF (PC1, SNF1 i SMF1 wg tabl. 6.1) na g zapraw po 10 min i 50 min od zakończenia mieszania, metodyka badania wg tabl. 6.5

Fig. 6.4. Influence of W/C ratio and dosage of PC, SNF and SMF superplasticizers (PC1, SNF1 and SMF1 acc. Table 6.1) on g of mortars after 10 and 50 min after and of mixing, testing method according Table 6.5



Rys. 6.5. Wpływ wskaźnika W/C i dawki superplastyfikatorów PC, SNF i SMF (PC1, SNF1 i SMF1 wg tabl. 6.1) na h zapraw po 10 min i 50 min od zakończenia mieszania, metodyka badania wg tabl. 6.5

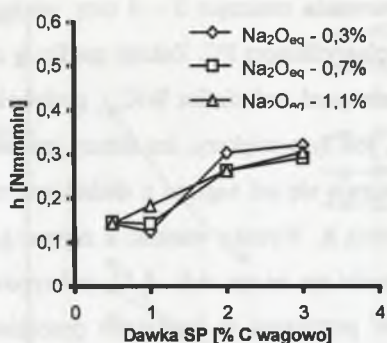
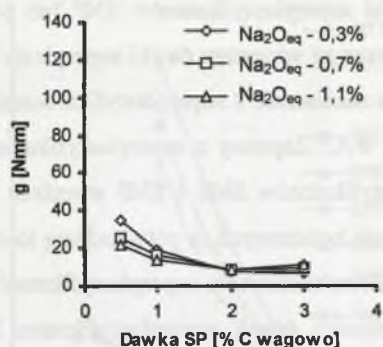
Fig. 6.5. Influence of W/C ratio and dosage of PC, SNF and SMF superplasticizers (PC1, SNF1 and SMF1 acc. Table 6.1) on h of mortars after 10 and 50 min after and of mixing, testing method according Table 6.5

Przedstawiony na rys. 6.4 i 6.5 wpływ dawki superplastyfikatorów PC, SNF i SMF na wartości g i h zapraw o różnych wskaźnikach W/C wskazuje, że superplastyfikator PC charakteryzuje się znacznie większą efektywnością działania niż superplastyfikatory SNF i SMF. Przy danym wskaźniku W/C uzyskania określonej wartości g po 10 min wymaga

zastosowania znacząco 2 - 4 razy większej dawki superplastyfikatorów SNF lub SMF niż superplastyfikatora PC. Zakres spadku g zapraw wraz ze wzrostem dawki superplastyfikatora PC zależy od wskaźnika W/C i, podobnie jak dla mieszanek z superplastyfikatorami SNF i SMF, jest tym większy, im niższy jest wskaźnik W/C. Zaprawy z superplastyfikatorem PC odznaczają się od zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów SMF i SNF wyraźnie wyższą wartością h . Wysoka wartość h zapraw i mieszanek betonowych, a potwierdzają to również zależności np. na rys. 6.6 - 6.11, jest typowym efektem stosowania superplastyfikatorów PC i PE. W przyjętym w badaniach przedziale zmienności dawek superplastyfikatora PC1, h zapraw nie zmienia się wraz ze wzrostem jego dawki. Jednak, jak pokazują zależności na rys. 6.6 - 6.11, przy szerszym zakresie zmienności dawki, wpływ dawki superplastyfikatora PC1, podobnie zresztą jak superplastyfikatorów PE1 i PE3, na wartość h ma charakter ekstremalny. Wzrost dawki superplastyfikatora początkowo powoduje również wzrost wartości h , po czym stabilizuje się ona na stałym poziomie lub nieznacznie spada.

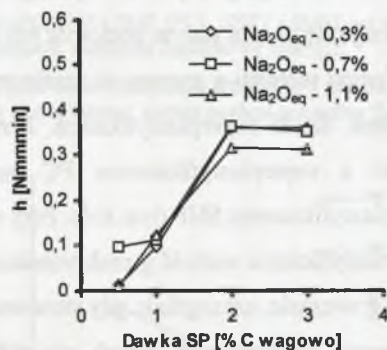
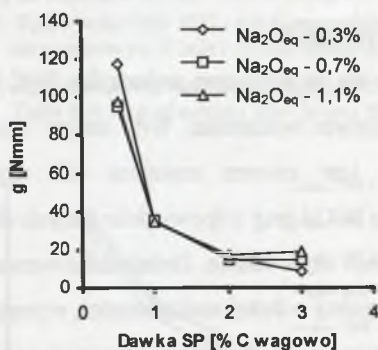
Tempo wzrostu g zapraw w czasie zmniejsza się ze wzrostem wskaźnika W/C i/lub ze wzrostem dawki superplastyfikatora. Przy określonym wskaźniku W/C tempo wzrostu g zapraw z superplastyfikatorem PC w czasie jest zawsze mniejsze niż zapraw z superplastyfikatorem SNF (rys. 6.4). Przy wysokim W/C i przy odpowiednio dużych dawkach superplastyfikatora wartość g praktycznie nie zmienia się w czasie. Zminimalizowanie tempa zmian g w czasie, szczególnie gdy stosowane są cementy o dużej reaktywności, wymaga więc stosowania zwiększonych dawek superplastyfikatora, a jej doboru dokonywać należy nie bezpośrednio po zakończeniu mieszania, ale na podstawie pomiaru parametrów reologicznych po określonym, wynikającym z analizy procesu, czasie.

Wartość h zapraw z superplastyfikatorami wykazuje tendencję do spadku z upływem czasu (rys. 6.5). Tempo zmian wartości h w czasie zależy od wskaźnika W/C i dawki superplastyfikatora i jest tym większe, im niższe jest W/C i dawka superplastyfikatora. Przy wysokim wskaźniku W/C i dużej dawce superplastyfikatora tempo zmian wartości h jest minimalne. Tempo spadku wartości h zapraw z superplastyfikatorami PC jest znacząco większe niż zapraw z superplastyfikatorami SNF. Taki charakter zmian parametrów reologicznych w czasie potwierdzają badania [34, 35, 159] oraz badania własne mieszanek betonowych przedstawione na rys. 5.3 - 5.5. Odmienne charakter zmiany wartości h dla mieszanek betonowych z superplastyfikatorem SNF stwierdził autor w [49]. Obserwowany tam efekt wzrostu wartości h w czasie może być efektem specyficznych właściwości zastosowanych w tamtych badaniach superplastyfikatora i cementu.



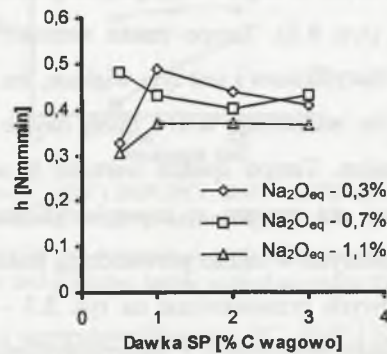
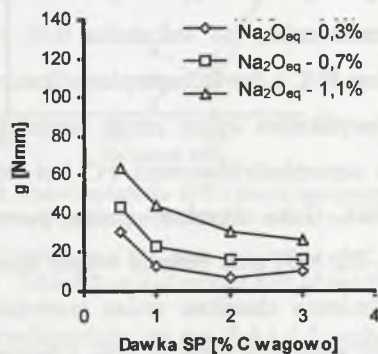
Rys. 6.6. Wpływ dawki superplastyfikatora PE (PE1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 10 min (cement o $C_3A - 2\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.6. Effect of PE superplasticizer (PE1 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 10 min (cement of $C_3A - 2\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; testing method according Table 6.8)



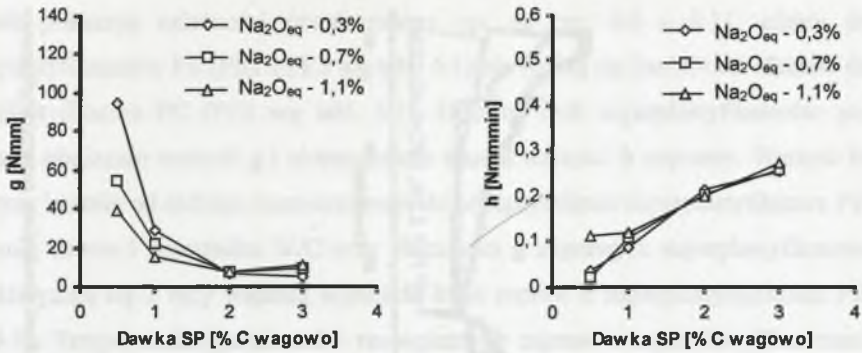
Rys. 6.7. Wpływ dawki superplastyfikatora PC (PC1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 10 min (cement o $C_3A - 7\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.7. Effect of PC superplasticizer (PC1 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 10 min (cement of $C_3A - 7\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; testing method according Table 6.8)



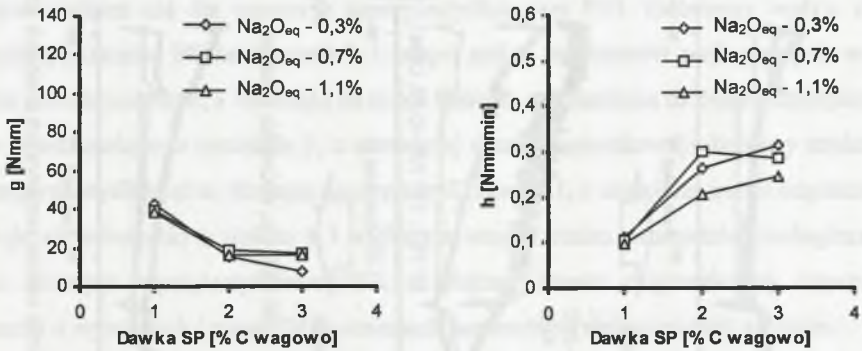
Rys. 6.8. Wpływ dawki superplastyfikatora PE (PE3 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 10 min (cement o $C_3A - 12\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.8. Effect of PE superplasticizer (PE3 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 10 min (cement of $C_3A - 12\%$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$; $W/C = 0,45$; testing method according Table 6.8)



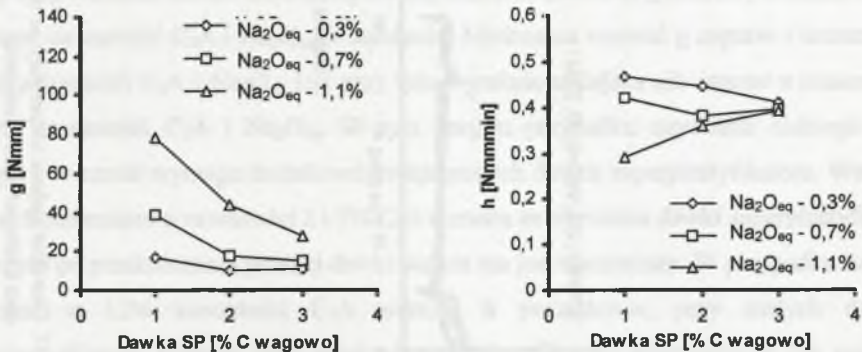
Rys. 6.9. Wpływ dawki superplastyfikatora PE (PE1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 50 min (cement o C₃A - 2%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.9. Effect of PE superplasticizer (PE1 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 50 min (cement of C₃A - 2%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; testing method according Table 6.8)



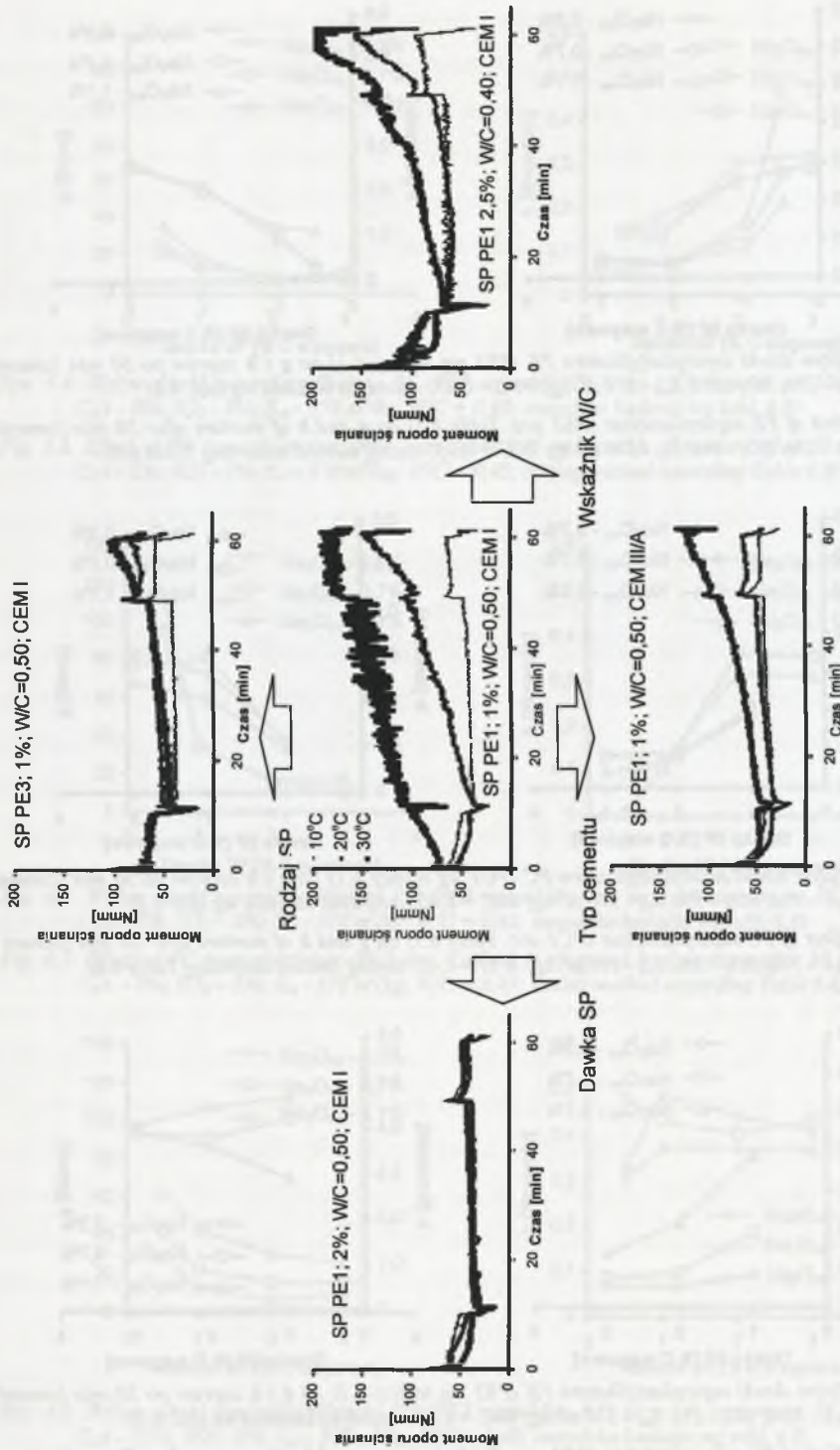
Rys. 6.10. Wpływ dawki superplastyfikatora PC (PC1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 50 min (cement o C₃A - 7%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.10. Effect of PC superplasticizer (PC1 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 50 min (cement of C₃A - 7%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; testing method according Table 6.8)



Rys. 6.11. Wpływ dawki superplastyfikatora PE (PE3 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw po 50 min (cement o C₃A - 12%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.11. Effect of PE superplasticizer (PE3 acc. Table 6.1) on g and h of mortars after 50 min (cement of C₃A - 12%; SO₃ - 3%; S_{wł} - 370 m²/kg; W/C = 0,45; testing method according Table 6.8)



Rys. 6.37. Charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw cementowych o różnych W/C, z różnymi dawkami i rodzajami superplastyfikatorów oraz z różnymi typami cementów

Fig. 6.37. Characteristics of influence of temperature on rheological properties of cement mortars with different cement type, W/C ratio and superplasticizer type and dosage

Jak pokazują zależności przedstawione np. na rys. 6.6 - 6.11, efekty działania superplastyfikatorów PE (PE1 i PE3 wg tabl. 6.1) nie różnią się istotnie od efektów działania superplastyfikatora PC (PC1 wg tabl. 6.1). Dodanie tych superplastyfikatorów powoduje znaczące obniżenie wartości g i równocześnie wzrost wartości h zaprawy. Wartość h zależy przy tym istotnie od rodzaju zastosowanego do jej upłynnienia superplastyfikatora PE - przy tej samej dawce i wskaźniku W/C oraz zbliżonym g zaprawy z superplastyfikatorem PE3 charakteryzują się 2 razy większą wartością h od zapraw z superplastyfikatorem PE1 (rys. 6.6, 6.8). Tempo zmian parametrów reologicznych zapraw z superplastyfikatorami PE w czasie jest mniejsze niż zapraw z superplastyfikatorami SNF i SMF oraz zbliżone zakresem i charakterem do zmian parametrów reologicznych zapraw z superplastyfikatorami PC. Należy przy tym zwrócić uwagę, że tempo zmian g i h w czasie dla zapraw z superplastyfikatorem PE1 jest większe niż dla zapraw z superplastyfikatorem PE3. Odmienny wpływ różnych superplastyfikatorów PE na wartość h i tempo zmian parametrów reologicznych w czasie wynika prawdopodobnie, a wskazują na to też badania mechanizmu działania superplastyfikatorów przedstawione w rozdziale 3, z odmienniej masy cząsteczkowej i budowy strukturalnej tych superplastyfikatorów. Stosując superplastyfikator PE1, o mniejszej masie cząsteczkowej, uzyskuje się mieszanki o niskim h i większym tempie zmian parametrów reologicznych w czasie. Stosując superplastyfikator PE3, o większej masie cząsteczkowej, uzyskuje się mieszanki o wysokim h i niewielkich zmianach parametrów reologicznych w czasie.

Charakter zmian parametrów reologicznych zaprawy przy wzrastającej dawce superplastyfikatora zależy również od składu cementu. Zależności przedstawione na rys. 6.6 - 6.11 wskazują, że dla superplastyfikatorów PE i PC (PE1, PE3 i PC1 o właściwościach wg tablicy 6.1) wielkość dawki niezbędnej do uzyskania minimalnej g zaprawy wzrasta wraz ze wzrostem zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie. Minimalna wartość g zapraw z cementami o niskiej zawartości C_3A i Na_2O_{eq} jest przy tym wyraźnie mniejsza niż zapraw z cementami o wyższej zawartości C_3A i Na_2O_{eq} . W tym drugim przypadku uzyskanie niskiego tempa wzrostu g w czasie wymaga dodatkowo zwiększonych dawek superplastyfikatora. Wartość h zapraw z cementami o zawartości 2 i 7% C_3A wzrasta ze wzrostem dawki superplastyfikatora, przy czym po przekroczeniu pewnej dawki wzrost ten jest nieznaczny. W przypadku zapraw z cementem o 12% zawartości C_3A wartość h początkowo, przy małych dawkach superplastyfikatora, wzrasta. Przy dawkach superplastyfikatora większych od 1% wartość h nie zmienia się lub maleje w zależności od zawartości Na_2O_{eq} w cemencie - niższe wartości h uzyskiwane są przy tym w przypadku stosowania cementów o mniejszej zawartości Na_2O_{eq} .

Zmienność właściwości reologicznych mieszanek betonowych z superplastyfikatorami łączona jest zwykle ze zmianami ilości wody, właściwości cementu, uziarnienia kruszywa, proporcji tych składników lub zmianami warunków wykonania betonu. Zależności na rys. 6.12 i 6.13 pokazują, że źródłem tej zmienności może być także superplastyfikator i zwracają uwagę na istotny, a dotychczas słabo eksponowany, problem stabilności charakterystyk superplastyfikatorów i konieczności ich kontroli. W omawianym przypadku różnice efektów działania pomiędzy superplastyfikatorami PE1 i PE1/b o tej samej nazwie handlowej są ilościowo na tyle duże, że stosowanie jednego z nich w miejsce drugiego powoduje praktycznie konieczność powtórzenia procedury kształtowania urabialności.

6.3. WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH I SKŁADU CHEMICZNEGO CEMENTU

Badania własne wpływu właściwości cementu na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami przeprowadzono w czterech etapach.

W pierwszym etapie badań określono wpływ powierzchni właściwej cementu oraz jego składu chemicznego i mineralogicznego na właściwości reologiczne zapraw cementowych bez superplastyfikatora. Znajomość tego wpływu jest niezbędna ze względu na prawidłową interpretację współdziałania superplastyfikatora z cementem. Konieczność przeprowadzenia takich badań wynika z braku w literaturze systematycznych wyników badań w zakresie wpływu rodzaju cementu na parametry reologiczne mieszanki. O ile wpływ składu i uziarnienia cementu na właściwości reologiczne zaczynów cementowych był i jest przedmiotem licznych badań [76], to wpływ cementu na parametry reologiczne mieszanki betonowej jest dotychczas zbadany w niewielkim stopniu. Właściwości reologiczne zaczynów, według przedstawionego w [76] podsumowania wiedzy w tym zakresie, silnie zależą od zawartości C_3A oraz rozpuszczalności i szybkości rozpuszczania $CaSO_4$, będącej konsekwencją jego formy i ilości alkaliów. Mechanizm utraty płynności zaczynu zależy przede wszystkim od zawartości C_3A . Przy małej zawartości C_3A nasycenie fazy ciekłej siarczanami sprzyja koagulacji i przyspiesza hydratację krzemianów, przy dużej zawartości C_3A krystalizują różne formy ettringitu. Badania wpływu cementu na właściwości reologiczne mieszanek przedstawione w [46] i [159] potwierdzają istotny wpływ rodzaju cementu i zawartości C_3A na g i h mieszanki oraz na istotny wpływ powierzchni właściwej cementu na h mieszanki. Niestety, wąski zakres badań w obu cytowanych pracach, jak i brak bliższych charakterystyk cementów w pracy [46] pozwala na sformułowanie ogólnych wniosków. Badania te sugerują, że wzrost zawartości C_3A w cemencie powoduje wzrost

wartości g , a wzrost powierzchni właściwej cementu powoduje wzrost wielkości h . Są to jednak tylko ogólne przesłanki, które należy zweryfikować systematycznymi badaniami.

W drugim i trzecim etapie badań określono wpływ powierzchni właściwej i składu chemicznego i mineralogicznego cementu na właściwości reologiczne zapraw o wskaźniku $W/C = 0,45$ i $0,55$ modyfikowanych superplastyfikatorem PE (PE1 wg tablicy 6.1).

W czwartym etapie badań określono wpływ rodzaju superplastyfikatora na właściwości reologiczne zapraw z cementami o różnym składzie chemicznym i mineralogicznym. Badania te wykonano dla zapraw o $W/C=0,55$ i $0,45$ z superplastyfikatorami SNF, SMF, PC i PE dla cementów o powierzchni właściwej $370 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Podstawowe informacje o przyjętej metodycy badań przedstawiono w tablicy 6.8. Badania zaplanowano w sposób umożliwiający określenie funkcji zmian właściwości reologicznych zapraw bez i z dodatkiem superplastyfikatorów SNF, SMF, PC i PE w zależności od zmian składu mineralnego i chemicznego cementu o określonym stopniu przemiału. Rodzaj superplastyfikatora traktowano jako zmienną o rozkładzie dyskretnym.

Poszczególne serie badań dla cementów o różnym stopniu przemiału i dla różnych superplastyfikatorów wykonano w oparciu o program statyczny selekcyjny trójwartościowy typu 2^3 z punktami gwiazdnymi i z 2 punktami centralnymi (patrz rozdział 6.2). Jako funkcję odpowiedzi przyjęto wielomian drugiego stopnia z uwzględnieniem interakcji 2 rzędu wg tabl. 6.9. Przyjęty program badań umożliwia określenie zmian parametrów reologicznych mieszanki w zależności od zmian zawartości C_3A , Na_2O_{eq} i SO_3 w cemencie. Przestrzeń czynnikową określono na podstawie określonego w rozdziale 6.1 zakresu zmienności badanych czynników. Współczynniki regresji wraz z odpowiadającymi im poziomami istotności oraz współczynniki korelacji wartości obliczeniowych i pomierzonych określające adekwatność modelu dla zapraw z różnymi superplastyfikatorami i cementami o różnych powierzchniach właściwych przedstawiono w tablicach 6.11 i 6.12.

Na podstawie analizy statystycznej wyników badań wpływu powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A , Na_2O_{eq} i SO_3 w cemencie na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,55$ stwierdzono, że właściwości reologiczne zapraw bez superplastyfikatora zależą przede wszystkim od zawartości C_3A w cemencie, powierzchni właściwej cementu, interakcji tych dwóch czynników oraz zawartości Na_2O_{eq} w cemencie. Istotność wpływu zawartości C_3A jest przy tym o rząd wielkości większa niż pozostałych czynników. W badanym zakresie zmienności nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnego wpływu zawartości SO_3 w cemencie i interakcji zawartości SO_3 z zawartością C_3A , Na_2O_{eq} w cemencie i powierzchnią

Tablica 6.8

Metodyka badań własnych wpływu właściwości fizycznych i składu chemicznego na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami

Czynniki zmienne	Rodzaj superplastyfikatora	6 poziomów	SNF3, SMF2, PC1, PE1, PE2, PE3 wg tabl. 6.1
	Powierzchnia właściwa cementu	3 poziomy	320; 370; 420 m ² /kg
Czynniki stałe	Skład chemiczny cementu:	3 poziomy	2; 7; 12 [% zawartości w cemencie] 0,3; 0,7; 1,1 [% zawartości w cemencie]
	zawartość C ₃ A	3 poziomy	2,5; 3; 3,5 [% zawartości w cemencie]
	zawartość Na ₂ O _{eq}	2 poziomy	0,55; 0,45
	zawartość SO ₃	3 poziomy	1%, 2%, 3%
	Wskaźnik W/C	3 poziomy	
Metoda badania	Ilość cementu, rodzaj i uziarnienie kruszywa – zaprawa normowa wg PN EN 196		
	Temperatura T=20°C		
	Moment dozowania superplastyfikatora – PC i PE razem z wodą zarobową, SNF, SMF – 30 s opóźnienia		
	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #2 (wg tabl. 5.2). Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999		

Tablica 6.9

Model matematyczny zależności parametrów reologicznych zaprawy z dodatkiem SP od składu chemicznego cementu: udziału wagowego C₃A (U_{C3A}), Na₂O_{eq} (U_{Na}), i SO₃ (U_{SO3}) w cemencie

$$g(U_{C3A}, U_{Al}, U_{SO3}) = G + A U_{C3A} + B U_{Al} + C U_{SO3} + AB U_{C3A} U_{Al} + AC U_{C3A} U_{SO3} + BC U_{Al} U_{SO3} + AA U_{C3A}^2 + BB U_{Al}^2 + CC U_{SO3}^2$$

$$h(U_{C3A}, U_{Al}, U_{SO3}) = H + A U_{C3A} + B U_{Al} + C U_{SO3} + AB U_{C3A} U_{Al} + AC U_{C3A} U_{SO3} + BC U_{Al} U_{SO3} + AA U_{C3A}^2 + BB U_{Al}^2 + CC U_{SO3}^2$$

gdzie - g, h - wartości parametrów reologicznych [Nimm];

U_{C3A} - zawartość C₃A [% w cemencie wagowo], U_{Al} - zawartość Na₂O_{eq} [% w cemencie wagowo], U_{SO3} - zawartość SO₃ [% w cemencie wagowo]; G, H, A, B, C, AB, AC, BC, AA, BB, CC - stałe regresji zależne od rodzaju mieszanki i właściwości składników.

Tablica 6.10

Skład chemiczny i mineralogiczny cementów stosowanych w badaniach wg tablicy 6.8

Cementy	Składniki [%]					Powierzchnia właściwa [m ² /kg]	
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SO ₃		Na ₂ O _{eq}
Cementy #1	59,6	19,3	2,01	16,6	2,5 3,0 3,5	0,3 0,7 1,1	320 370 420
Cementy #2	51,5	27,8	6,9	10,5	2,5 3,0 3,5	0,3 0,7 1,1	320 370 420
Cementy #3	58,9	16,4	12,2	8,5	2,5 3,0 3,5	1,1	320 370 420
Cementy #4	57,9	14,5	12,1	9,5	2,5 3,0 3,5	0,3 0,7	320 370 420

Tablica 6.11

Współczynniki regresji i współczynnik korelacji modelu wg tabl. 6.9 dla zapraw o różnym W/C bez i z superplastyfikatorem PEI

Seria	Pow. właściwa [m ² /kg]	Parametry reologiczne po 10 i 60 min	G/H	A	B	C	AB	AC	CB	AA	BB	CC	R ²	
320	bez SP	g ₁₀	-49,07	0,87***	31,91**	39,92	-1,08	-0,27	-13,04	0,51***	-1,09	-4,44	0,990	
		g ₆₀	250,30	9,85**	1,43	-158,70	6,11	-1,47	-17,41	-0,17	0,69	31,06	0,988	
	h ₁₀	1,009	-0,021	-0,518**	-0,373	-0,010	0,004	0,003	0,031	0,001	0,270	0,053	0,938	
	h ₆₀	-0,825	-0,021	-0,901	0,916	-0,021	0,003	0,111	0,003	0,111	0,001	0,439	-0,173	0,897
	g ₁₀	273,1	-3,16***	-113,00	-138,00	3,28	-0,25	-4,44	0,000	0,004	0,51*	49,00	22,85	0,975
	h ₁₀	-0,049	8,979	-0,392	0,246	0,008	0,000	0,128	0,000	0,000	0,004	0,004	-0,055	0,880
420	bez SP	g ₁₀	117,5	24,05***	-90,80	-67,89	2,04	-1,47	-12,17	-1,00**	72,36	13,33	0,996	
		h ₁₀	0,781	-0,076	-0,518	-0,179	0,024*	0,009	0,183	0,002	0,002	-0,109	0,004	0,877
	g ₁₀	-32,34	6,27***	-16,22***	22,09	-2,80***	0,17	-1,56	-0,12*	0,17	18,37	-3,47	0,992	
	g ₆₀	14,94	10,08**	-39,56	-6,92	-3,49*	-0,46	2,95	0,04	0,04	24,36	0,85	0,990	
	h ₁₀	-0,408	-0,019*	0,008	0,388	0,012*	0,000	-0,016	0,001	-0,002	0,001	-0,002	-0,063	0,891
	h ₆₀	0,544	-0,015***	0,002	-0,270	-0,001**	0,002	-0,038	0,001**	0,001**	0,103***	0,048	0,999	
370	SP PEI 1%	g ₁₀	168,9	-4,45***	-122,10	-77,37	4,64	1,13	22,35	0,17	27,23	9,48	0,900	
		h ₁₀	-0,729	0,011	-0,265	0,628	-0,005	-0,010	0,090	0,001*	0,018	-0,110	0,897	
	g ₁₀	123,5	12,79***	-83,67	-78,87	-1,046	0,104	9,300	-0,623*	0,001	37,53	12,36	0,924	
	h ₁₀	0,293	0,001**	0,253	-0,193	0,005	0,001	-0,055	-0,001	-0,055	-0,080	0,039	0,907	
	g ₁₀	-51,25	3,04**	-9,39	38,66	-0,67	-2,20	1,48	-0,10	-0,10	7,16	-6,46	0,936	
	g ₆₀	9,81	13,43***	-65,08	-1,06	-6,21**	-2,20	25,77	0,04	0,04	6,01	-1,69	0,932	
320	bez SP	g ₁₀	-0,243	0,013***	0,279***	0,298	-0,019***	-0,001	-0,006	0,001	-0,145*	-0,047	0,966	
		h ₁₀	0,203	0,034	0,131	-0,047	-0,006	0,004	-0,016	-0,003**	0,001	-0,035	0,011	0,937
	g ₁₀	94,50	-2,97**	-81,73**	-41,66	3,65**	0,11	6,23	0,12	0,12	41,06	6,34	0,928	
	g ₆₀	345,82	-2,48**	-188,30	-189,90	2,50	0,28	29,69	0,39	0,39	68,33	28,13	0,902	
	h ₁₀	-0,254	0,022	0,245**	0,302	-0,029**	0,000	-0,009	0,000	0,000	-0,091	-0,050	0,894	
	h ₆₀	-0,391	0,008***	0,299	0,390	-0,013	-0,003	-0,039	0,000	0,000	-0,111	-0,059	0,865	
370	SP PEI 3%	g ₁₀	-18,73	2,22**	-60,39**	25,56	2,38**	0,28	3,99	-0,24	29,32	-4,65	0,973	
		g ₆₀	196,1	2,14***	-291,2	-70,28	-0,55	1,84	48,24	1,13	101,40	5,19	0,972	
	h ₁₀	0,095	-0,002	0,432	0,006	0,000	-0,004	-0,074	0,001*	0,001*	-0,156	0,012	0,885	
	h ₆₀	1,419	0,029**	-0,021	0,831	0,001*	-0,014	0,046	0,000	0,000	-0,078	0,142	0,902	

*** - poziom istotności = 0,001; ** - poziom istotności = 0,01; * - poziom istotności 0,05

Tablica 6.12

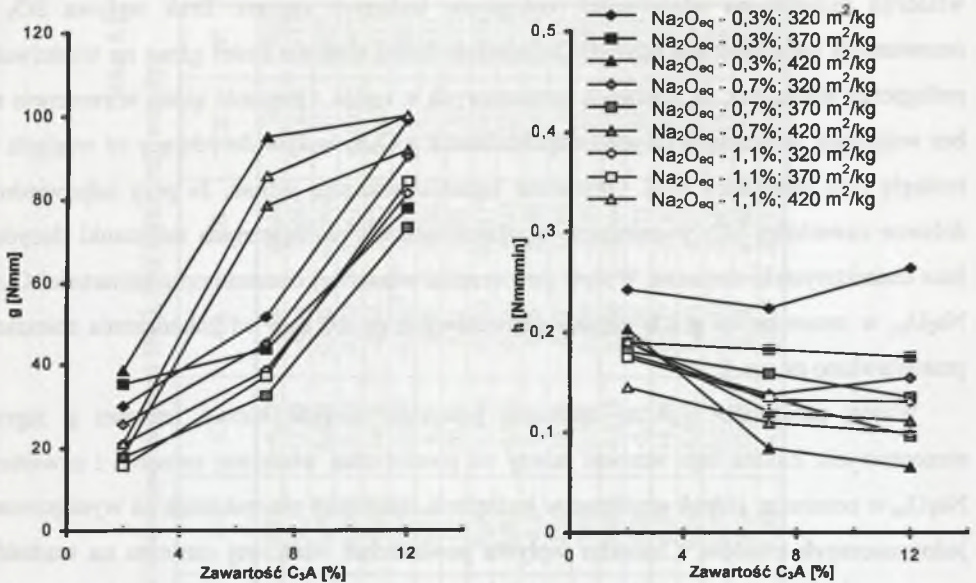
Współczynniki regresji i współczynnik korelacji modelu wg tabl. 6.9 dla zapraw o różnym W/C z superplastyfikatorami SNF3, SMF2, PE1, PE2, PE3

Seria	Pow. właściwa [m ² /kg]	Parametry reologiczne po 10 i 60 min	G/H	A	B	C	AB	AC	CB	AA	BB	CC	R ²	
SP SNF3 2% W/C=0,55	370	ξ_{10}	219,0	-4,01***	-97,92*	-119,20	1,87	0,68	-0,23	0,42	63,66	19,18	0,925	
		ξ_{60}	121,0	24,98**	-17,83*	-101,60	-10,22	-0,14	13,23	-0,66	-3,66	15,84	0,977	
		h_{10}	-0,630	0,025*	0,362	0,413	-0,008	0,002	0,002	0,023	-0,002*	-0,290*	-0,071	0,927
		h_{60}	-0,267	-0,011	0,474**	0,191	0,024*	-0,004	-0,004	-0,041	0,001	-0,262*	-0,028	0,965
SP SMF2 2% W/C=0,55	370	ξ_{10}	341,9	6,27***	-135,9	-211,3	6,81*	-0,68	10,70	-0,04	55,57	34,62	0,933	
		ξ_{60}	-0,442	0,014**	0,468	0,282	-0,011	-0,006	-0,064	-0,002*	-0,142	-0,045	0,900	
		h_{10}	141,4	-2,13***	-76,34**	-72,03	3,38*	1,21	20,82	0,26	0,08	31,62	10,75	0,921
		h_{60}	185,5	-7,70*	-86,98*	-94,45	4,57	-0,003	-0,146	-0,001	-0,287*	-0,016	-0,016	0,938
SP PE1 2% W/C=0,45	370	ξ_{10}	-0,335	0,033*	0,851**	0,216	-0,015**	0,009	-0,065	-0,001	-0,245	-0,025	0,918	
		ξ_{60}	-0,235	0,015	0,586**	0,171	-0,030**	0,009	-0,17	0,66	0,16	26,96	13,62	0,934
		h_{10}	156,3	-2,40***	-45,74**	-85,79	4,38**	-0,17	2,02	28,11	0,47	18,65	12,10	0,915
		h_{60}	220,0	-14,33**	-131,2*	-99,71	8,83**	-0,010	-0,001	0,062	0,000	-0,166	-0,078	0,895
SP PE2 2% W/C=0,45	370	ξ_{10}	-0,278	0,002	0,089	0,431	-0,010	-0,004	-0,018	0,000	-0,304	-0,178	0,887	
		ξ_{60}	-1,527	0,029	0,637	1,096	-0,034*	-0,004	-0,041	-0,018	0,000	-0,304	-0,178	0,887
		h_{10}	74,65	0,98***	24,89	-50,51	-0,03	0,20	-5,41	-5,41	-0,01	-3,75	9,04	0,953
		h_{60}	34,56	-3,12**	-32,30	-7,70	5,66	-1,98	14,30	0,83*	-16,61	0,89	0,928	
SP PE1 2% W/C=0,45	370	ξ_{10}	0,118	-0,033	0,222*	0,189	-0,015*	0,011	-0,042	0,001	-0,033	-0,035	0,893	
		ξ_{60}	0,184	-0,019*	0,026	0,024	0,000	0,008	0,008	0,028	-0,001	-0,049	-0,015	0,887
		h_{10}	163,5	-1,07***	-180,2*	-68,86	5,83	0,04	21,04	0,18	67,88	9,26	0,904	
		h_{60}	1,172	-0,038***	0,250	-0,601	-0,010*	0,003	-0,003	0,002*	-0,137	0,096	0,960	

*** - poziom istotności = 0,001; ** - poziom istotności = 0,01; * - poziom istotności 0,05

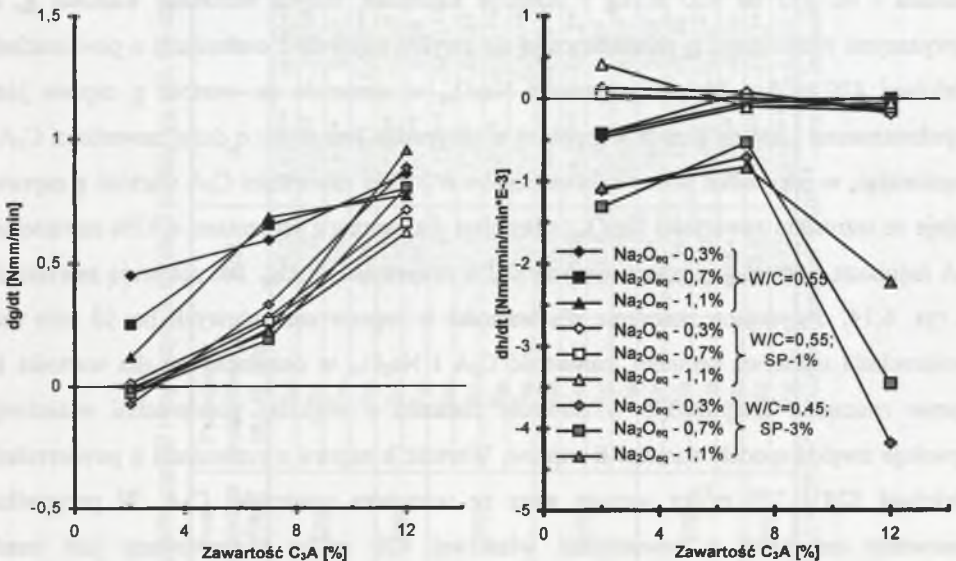
właściwą cementu na właściwości reologiczne badanych zapraw. Brak wpływu SO_3 w omawianych badaniach nie dowodzi oczywiście braku wpływu ilości gipsu na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w ogóle. Obecność gipsu w cemencie ma bez wątpienia, ze względu na jego współdziałanie z C_3A , wpływ decydujący ze względu na reologię tych mieszanek [74]. Omawiane badania wskazują jednak, że przy odpowiednim doborze zawartości SO_3 w cemencie o właściwościach reologicznych mieszanki decydują inne charakterystyki cementu. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na g i h zapraw cementowych po 10 min od zakończenia mieszania przedstawiono na rys. 6.14.

Wzrost zawartości C_3A w cemencie powoduje zawsze wzrost wartości g zapraw cementowych. Zakres tego wzrostu zależy od powierzchni właściwej cementu i zawartości Na_2O_{eq} w cemencie, jednak uzyskane w badaniach zależności nie wskazują na występowanie jednoznacznych trendów. Charakter wpływu powierzchni właściwej cementu na wartość g zapraw zmienia się zależnie od zawartości C_3A w cemencie. Wzrost powierzchni właściwej cementu o 2% zawartości C_3A nie wpływa istotnie na wartość g zapraw. W przypadku zapraw z cementami o 7 i 12% zawartości C_3A wzrost powierzchni właściwej w zakresie od 320 do 370 m^2/kg powoduje nieznaczne obniżenie wartości g . Dalszy wzrost powierzchni właściwej cementu - od 370 do 420 m^2/kg - skutkuje natomiast silnym wzrostem wartości g , a najwyższymi wartościami g charakteryzują się zwykle zaprawy z cementami o powierzchni właściwej 420 m^2/kg . Wpływ zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na wartość g zapraw jest niejednoznaczny i istotny przede wszystkim w przypadku cementów o dużej zawartości C_3A . Uogólniając, w przypadku stosowania cementów o 2 i 7% zawartości C_3A wartość g zapraw maleje ze wzrostem zawartości Na_2O_{eq} ; natomiast dla zapraw z cementami o 12% zawartości C_3A najniższą wartość g uzyskuje się przy 0,7% zawartości Na_2O_{eq} . Jak pokazują zależności na rys. 6.14. decydujące znaczenie dla wartości h zapraw cementowych po 10 min ma powierzchnia właściwa cementu, zawartość C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie ma dla wartości h zapraw znaczenie drugorzędne. Stosowanie cementu o większej powierzchni właściwej wywołuje zwykle spadek wartości h zapraw. Wartość h zapraw z cementami o powierzchni właściwej 320 i 370 m^2/kg wzrasta wraz ze wzrostem zawartości C_3A . W przypadku stosowania cementów o powierzchni właściwej 420 m^2/kg obserwowany jest trend przeciwny - wzrost zawartości C_3A w cemencie obniża wartość h zapraw. Wpływ zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na wartość h zapraw wykazuje niejednoznaczne trendy zależnie od ilości C_3A i powierzchni właściwej cementu.



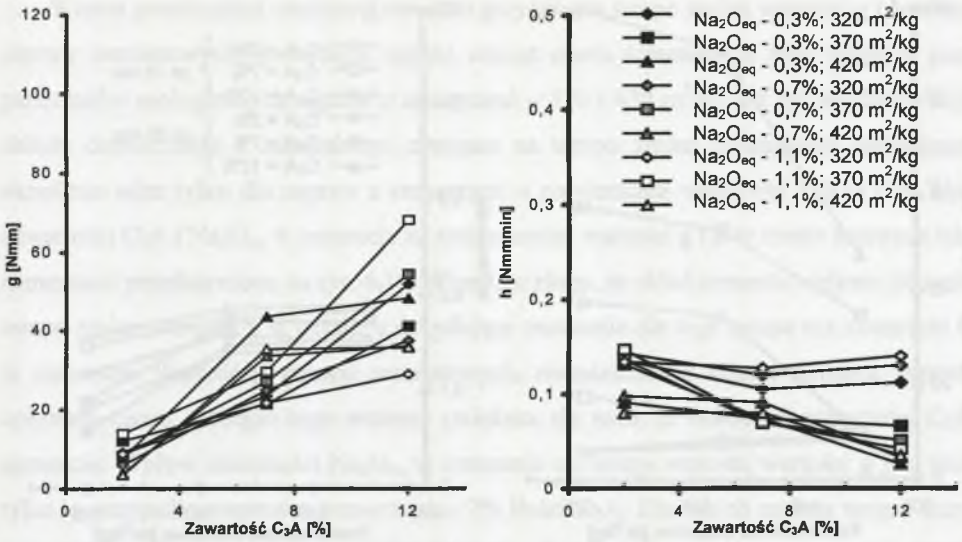
Rys. 6.14. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na właściwości zapraw cementowych po 10 min od zakończenia mieszania ($W/C = 0,55$; cementy o składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.14. Influence of cement specific surface and C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on rheological properties of mortars 10 min after end of mixing ($W/C = 0,55$, cements of $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 7.10, testing method acc. Table 6.8)



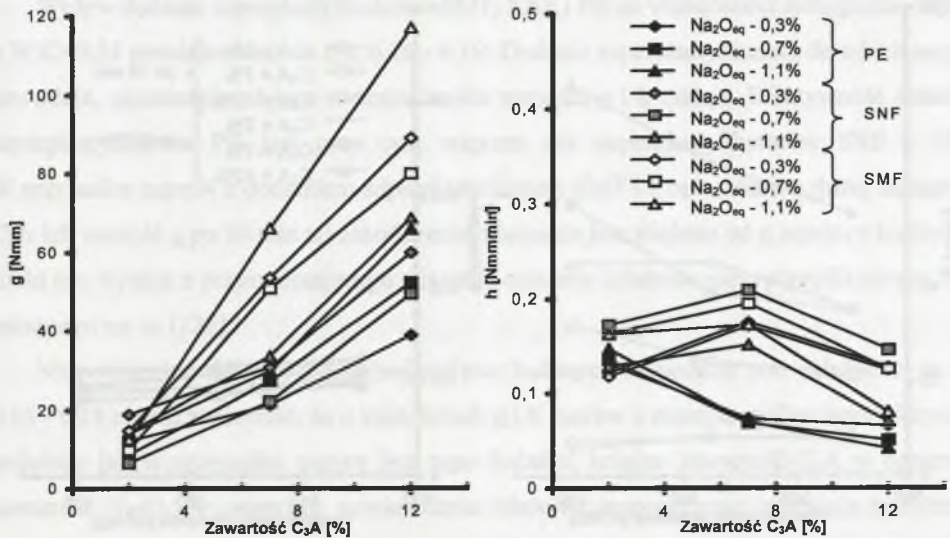
Rys. 6.15. Wpływ zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na tempo zmian właściwości reologicznych w czasie zapraw cementowych bez i z dodatkiem superplastyfikatora PE (PEI wg tabl. 6.1) (cementy o $S_{wt} = 320 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3=3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8.)

Fig. 6.15. Influence of C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on rate of rheological properties changes in time of cement mortars with and without PE superplasticizer (PEI acc. Table 6.1) (cements of $S_{wt} = 320 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8.)



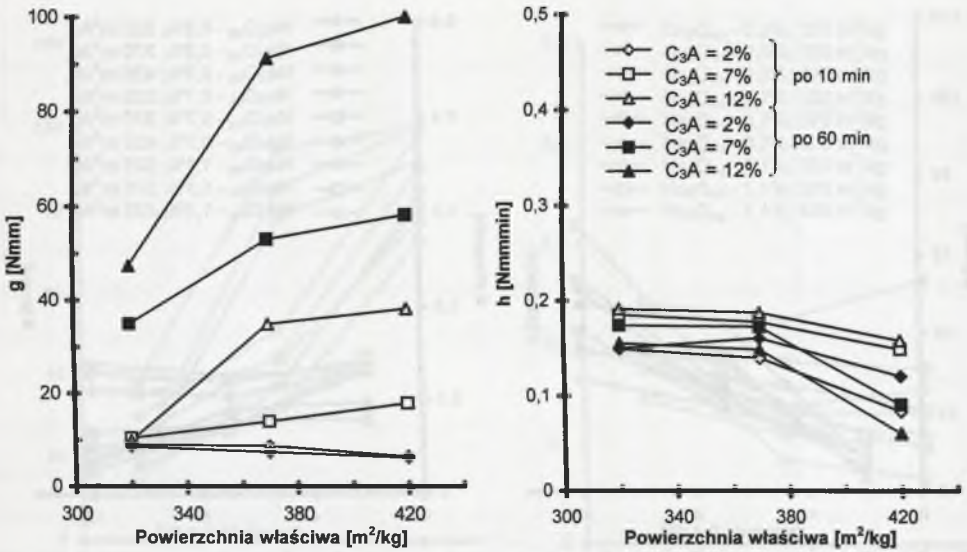
Rys. 6.16. Wpływ zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie oraz powierzchni właściwej cementu na właściwości reologiczne zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PE (PE1 wg tabl. 6.1) po 10 min od zakończenia mieszania ($W/C = 0,55$; $SP = 1\%$; cementy o $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8.)

Fig. 6.16. Influence of C_3A and Na_2O_{eq} content in cement and cement specific surface on rheological properties of mortars with PE (PE1 acc. Table 6.1) superplasticizer 10 min after end of mixing ($W/C = 0,55$; $SP = 1\%$; cements of $SO_3 = 3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8.)



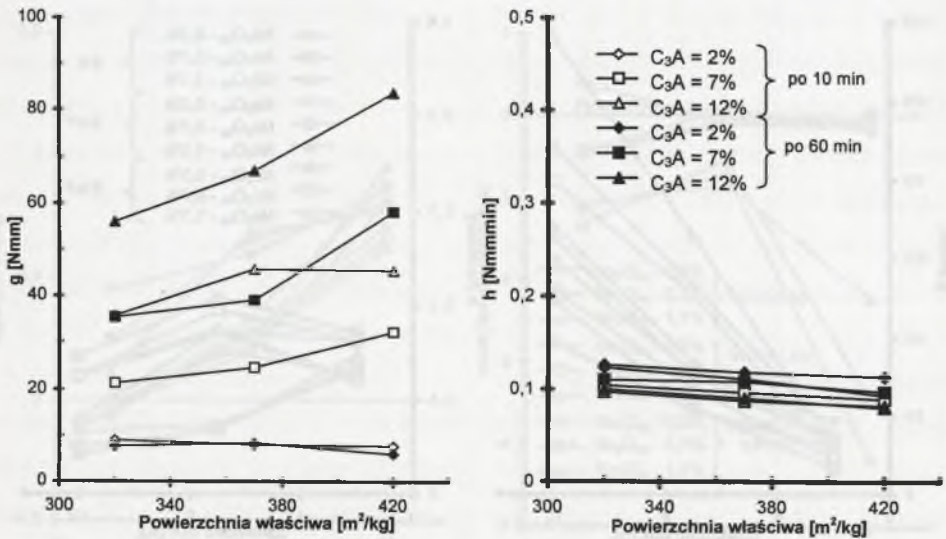
Rys. 6.17. Wpływ zawartości C_3A i ilości Na_2O_{eq} w cemencie na właściwości reologiczne zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatorów SNF, SMF i PE (SNF3, SMF2 i PE1 wg tabl. 6.1) po 10 min od zakończenia mieszania ($W/C = 0,55$; SNF3, SMF2 = 2%; PE1 = 1%, cementy o $S_{wi} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8.)

Fig. 6.17. Influence of cement specific surface and C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on rheological properties of mortars with SNF, SMF i PE (SNF3, SMF2 i PE1 acc. Table 6.1) superplasticizers 10 min after end of mixing. ($W/C = 0,55$; SNF3, SMF2 = 2%; PE1 = 1%, cements of $S_{wi} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3 = 3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8.)



Rys. 6.18. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A w cemencie na właściwości reologiczne zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora SNF (SNF3 wg tabl. 6.1) po 10 i 60 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,55$; SP-2%; cementy o $Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3=3\%$ i składzie wg tabl. 6.10, metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.18. Influence of cement specific surface and C_3A content in cement on rheological properties in time of cement mortars with SNF superplasticizer (SNF3 acc. Table 6.1) 10 and 60 min after end of mixing ($W/C=0,55$; SP-2%; cements of $Na_2O_{eq}=0,7\%$; $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



Rys. 6.19. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A w cemencie na właściwości reologiczne zapraw cementowych z superplastyfikatorem PE (PE1/b wg tabl. 6.1) po 10 i 60 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,55$; SP-1%; cementy o $Na_2O_{eq}=0,7\%$; $SO_3=3\%$ i składzie wg tabl. 6.10, metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.19. Influence of cement specific surface and C_3A content in cement on rheological properties in time of cement mortars with PE superplasticizer (PE1/b acc. Table 6.1) 10 and 60 min after end of mixing ($W/C=0,55$; SP-1%; cements of $Na_2O_{eq}=0,7\%$; $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)

Wzrost powierzchni właściwej cementu przyspiesza tempo zmian wartości g i h w czasie zapraw cementowych, powodując szybki wzrost oporu ścinania. Ze tego względu pomiar parametrów reologicznych zapraw z cementami o 370 i 420 m²/kg nie był możliwy. Wpływ składu chemicznego i mineralnego cementu na tempo zmian parametrów reologicznych określono więc tylko dla zapraw z cementami o powierzchni właściwej 320 m²/kg. Wpływ zawartości C₃A i Na₂O_{eq} w cemencie na tempo zmian wartości g i h w czasie zapraw z takimi cementami przedstawiono na rys. 6.15. Wynika z niego, że skład cementu wpływa głównie na tempo zmian wartości g w czasie, a decydujące znaczenie dla tego tempa ma zawartość C₃A w cemencie. Wartość g zapraw cementowych, niezależnie od składu cementu, wzrasta z upływem czasu, a tempo tego wzrostu zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości C₃A w cemencie. Wpływ zawartości Na₂O_{eq} w cemencie na tempo wzrostu wartości g jest istotny tylko w przypadku zapraw z cementami o 2% ilości C₃A. Dla takich zapraw tempo wzrostu wartości g spada wraz ze wzrostem ilości Na₂O_{eq}. Zmiany wartości h zapraw cementowych w czasie można uznać za pomijalne. Jedynie w przypadku zapraw z cementami o 2% ilości C₃A obserwowano słaby spadek wartości h w czasie. Zależności wpływu składu cementu i jego powierzchni właściwej uzyskane w badaniach własnych wykazują jakościową zgodność z danymi dotyczącymi wpływu cementu na g i h mieszanek betonowych podanymi w [159].

Wpływ dodania superplastyfikatorów SMF, SNF i PE na właściwości reologiczne zapraw o W/C=0,55 przedstawiono na rys. 6.16 - 6.19. Dodanie superplastyfikatora do takich zapraw powoduje, niezależnie od jego rodzaju, że ich wartości g i h maleją. Efektywność działania superplastyfikatora PE jest przy tym większa niż superplastyfikatorów SNF i SMF. W przypadku zapraw z dodatkiem superplastyfikatora SMF i z cementami o dużej zawartości C₃A ich wartość g po 10 min od zakończenia mieszania jest większa od g zaprawy kontrolnej. Efekt ten wynika z przyspieszającego wiązanie cementu działania superplastyfikatorów SMF opisanego np. w [122].

Na podstawie analizy wariancyjnej wpływu badanych czynników oraz zależności na rys. 6.16 - 6.19 można stwierdzić, że o wartościach g i h zapraw z superplastyfikatorami decydują, podobnie jak w przypadku zapraw bez tego dodatku, kolejno zawartość C₃A w cemencie, zawartość Na₂O_{eq} w cemencie, powierzchnia właściwa cementu oraz interakcje tych trzech czynników. Zawartość SO₃ w cemencie w określonym zakresie zmienności, podobnie jak w przypadku zapraw cementowych, nie wpływa istotnie na właściwości reologiczne badanych zapraw z superplastyfikatorami.

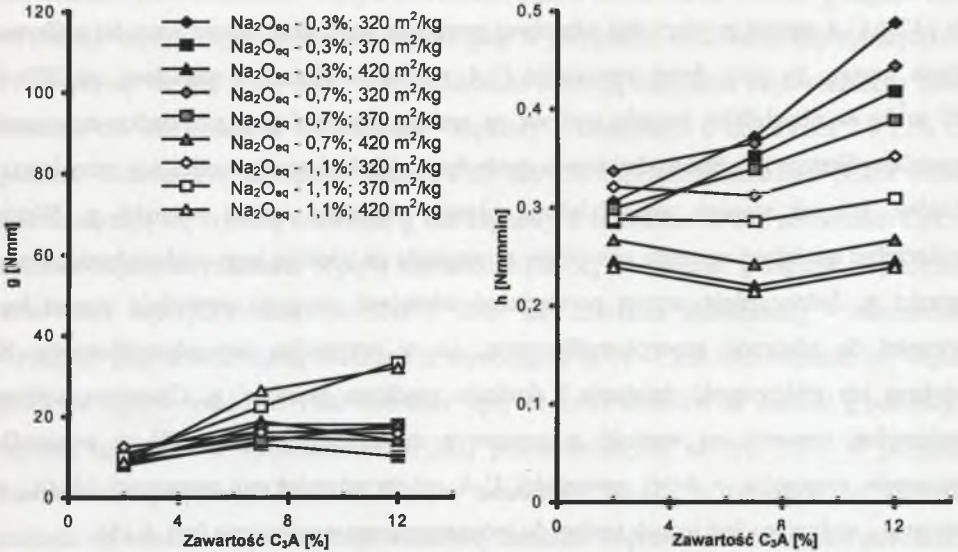
Wartość g dla zapraw o W/C=0,55 z określoną dawką superplastyfikatora SNF, SMF i PE po 10 min, podobnie jak dla zapraw bez superplastyfikatora, wzrasta wraz ze wzrostem

zawartości C_3A w cemencie. Wpływ zawartości C_3A w cemencie na wartość g zapraw zależy od rodzaju superplastyfikatora i jest najmniejszy w przypadku stosowania superplastyfikatora PE. Wykresy na rys. 6.14, 6.16 i 6.17 doskonale ilustrują znaczenie odpowiedniego doboru cementu dla kształtowania urabialności - zaprawy z cementami o zawartości 7 i 12% C_3A pomimo dodania 1% superplastyfikatora PE1 lub 2% superplastyfikatorów SNF3 i SMF2 charakteryzują się wyższą wartością g niż zaprawy z cementem o 2% zawartości C_3A bez dodatku superplastyfikatora. Wpływ zawartości Na_2O_{eq} na wartość g zapraw w przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF i SMF ma charakter ekstremalny - minimalne g występuje przy ilości Na_2O_{eq} w cemencie wynoszącej 0,7% - i jest tym większe, im większa, jest ilość C_3A w cemencie. Taki charakter wpływu ilości alkaliów na wartość g pozostaje w ogólnej zgodności z wynikami badań [62] przedstawionymi na rys. 3.24. W przypadku stosowania superplastyfikatora PE wpływ zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na wartość g zmienia się zależnie od powierzchni właściwej cementu. Zaprawy z cementami o powierzchni właściwej $370 \text{ m}^2/\text{kg}$ charakteryzują się najniższymi wartościami g przy 0,3% zawartości Na_2O_{eq} w cemencie, podczas gdy zaprawy z cementami o powierzchni właściwej 320 i $420 \text{ m}^2/\text{kg}$ przy 0,3% zawartości Na_2O_{eq} charakteryzują się najwyższymi wartościami g . Wpływ zawartości Na_2O_{eq} na wartość g zapraw z superplastyfikatorami PE jest jednak znaczący tylko w przypadku stosowania cementów o dużej zawartości C_3A . Wartość h zapraw o $W/C=0,55$ w wyniku dodania superplastyfikatora PE1 spada i jest wyraźnie niższa niż w przypadku zapraw kontrolnych. Wpływ składu cementu jest w tym przypadku niewielki - wzrost zawartości C_3A w cemencie powoduje nieznaczny spadek wartości h (rys. 6.16). Dodanie superplastyfikatorów SNF lub SMF również obniża wartość h zapraw, w mniejszym jednak stopniu niż w wyniku dodania superplastyfikatora PE1. Wartość h zapraw z tymi superplastyfikatorami silnie zależy od składu cementu - maksymalnymi h charakteryzują się zaprawy z cementami o 7% zawartości C_3A i 0,7% zawartości Na_2O_{eq} .

Na rys. 6.18 i 6.19 przedstawiono wpływ powierzchni właściwej cementów o różnej zawartości C_3A na g i h zapraw z superplastyfikatorami SNF i PE (SNF3 i PE1/b wg tablicy 6.1). Pokazują one, że wpływ powierzchni właściwej cementu na wartości g i h jest mniejszy niż wpływ zawartości C_3A w cemencie. Zwiększeniu powierzchni właściwej cementu towarzyszy obniżenie wartości h , a zakres tych zmian zależy od zawartości C_3A w cemencie - wzrasta wraz ze wzrostem tej zawartości oraz rodzaju superplastyfikatora - jest wyraźnie większy w przypadku stosowania superplastyfikatora SNF. Wpływ powierzchni właściwej cementu na wartość g jest zależny również od zawartości C_3A , jednak jest bardziej złożony. W przypadku stosowania cementów o zawartości 2% C_3A wartość g nie zależy od

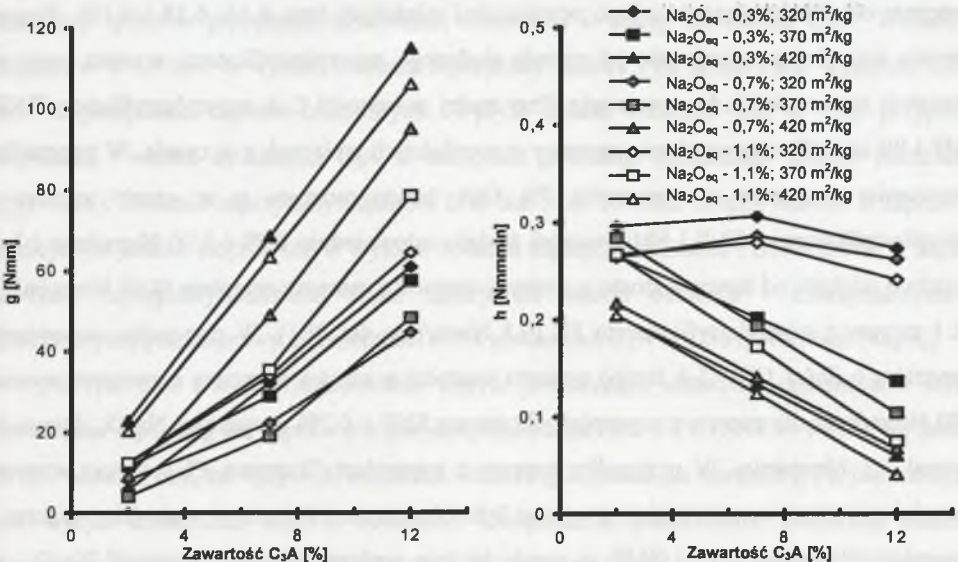
powierzchni właściwej cementu, natomiast w przypadku stosowania cementów o zawartości 7% i 12% C_3A wzrost powierzchni właściwej powoduje generalnie wzrost wartości g . Zwraca jednak uwagę, że przy dużej zawartości C_3A wzrost powierzchni właściwej od 370 do 420 m^2/kg w niewielkim stopniu wpływa na zmiany wartości g w przypadku stosowania superplastyfikatora PE. Spowodowane to może być nakładaniem się wzajemnie przeciwnych efektów, których stopień współdziałania określa charakter zmian wartości g . Wzrost powierzchni właściwej cementu powoduje, ze względu na większą jego wodożądność, wzrost wartości g . Jednocześnie wzrost powierzchni właściwej cementu powoduje wzrost jego zdolności do adsorpcji superplastyfikatorów, co w przypadku superplastyfikatorów PE zwiększa ich efektywność działania i skutkuje spadkiem wartości g . Charakter wpływu powierzchni cementu na wartość g zapraw z superplastyfikatorem PE w przypadku stosowania cementów o dużej zawartości C_3A zależy również od zawartości Na_2O_{eq} w cemencie - wpływ ten jest jednak trudny do jednoznacznego uogólnienia (rys. 6.16).

Z upływem czasu parametry g i h zapraw o $W/C=0,55$ z dodatkiem superplastyfikatorów zmieniają się. Wartość g wzrasta w czasie, natomiast wartość h wzrasta, maleje lub nie zmienia się w czasie. Charakter i zakres zmian parametrów reologicznych, przy określonym W/C i dawce superplastyfikatora, zależy przede wszystkim od rodzaju superplastyfikatora, a następnie od składu cementu i jego powierzchni właściwej (rys. 6.15, 6.18 i 6.19). Tempo wzrostu wartości g , niezależnie od rodzaju dodanego superplastyfikatora, wzrasta wraz ze wzrostem zawartości C_3A w cemencie. Przy małej zawartości C_3A superplastyfikatory SNF, SMF i PE umożliwiają uzyskanie zaprawy o pomijalnych zmianach g w czasie. W przypadku stosowania cementów o zawartości 7% C_3A tempo wzrostu g w czasie zapraw z superplastyfikatorami SNF i SMF wynosi średnio odpowiednio 0,79 i 0,90 Nmm/min i jest wyraźnie większe od tempa wzrostu g zarówno zapraw z samym cementem (0,60 Nmm/min), jak i zapraw z superplastyfikatorem PE (0,3 Nmm/min dla PE1). W przypadku stosowania cementów o ilości 12% C_3A tempo wzrostu wartości g zapraw z samym cementem wynosi 0,80 Nmm/min, dla zapraw z superplastyfikatorem SNF o 0,7% zawartości Na_2O_{eq} tempo to wynosi 1,3 Nmm/min. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE1 tempo wzrostu wartości g jest znowu najmniejsze i wynosi 0,65 Nmm/min. Na zmiany wartości g zapraw z superplastyfikatorami SNF i SMF w czasie istotnie wpływa również zawartość Na_2O_{eq} w cemencie - dla zapraw z cementami o ilości C_3A 2 i 7% największym tempem wzrostu g charakteryzują się zaprawy z cementami o 0,3% zawartości Na_2O_{eq} , najmniejszym 1,1% zawartości Na_2O_{eq} . W przypadku stosowania superplastyfikatora PE1 wpływ zawartości



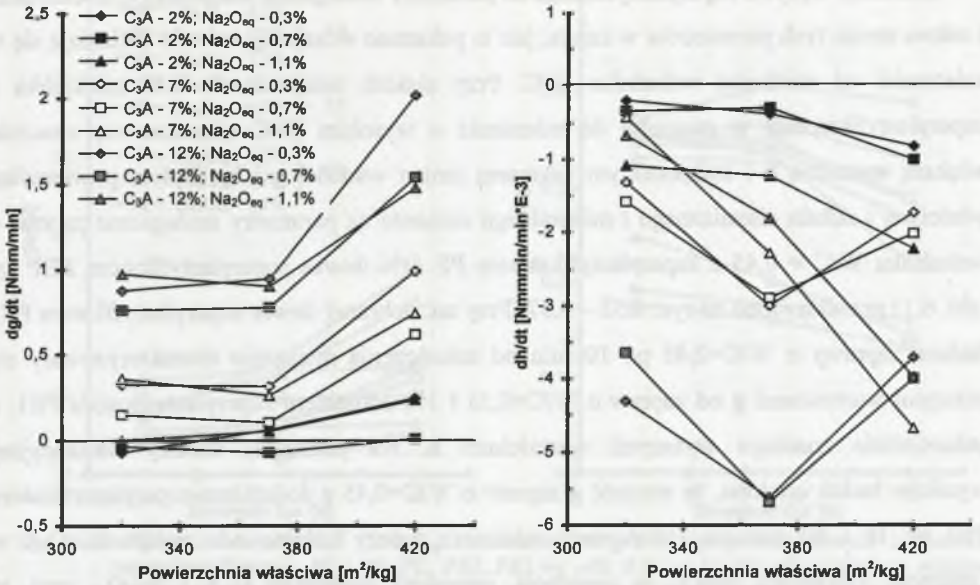
Rys. 6.20. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PE (PE1 wg tabl. 6.1) po 10 min od zakończenia mieszania ($W/C = 0,45$; $SP = 3\%$; cementy o $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.20. Influence of cement specific surface and C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on g and h of mortars with PE (PE1 acc. Table 6.1) superplasticizer 10 min after end of mixing ($W/C = 0,45$; $SP = 3\%$; cements of $SO_3 = 3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



Rys. 6.21. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PE (PE1 wg tabl. 6.1) po 60 min od zakończenia mieszania ($W/C = 0,45$; $SP = 3\%$; cementy o $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.21. Influence of cement specific surface and C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on g and h of mortars with PE (PE1 acc. Table 7.1) superplasticizer 60 min after end of mixing ($W/C = 0,45$; $SP = 3\%$; cements of $SO_3 = 3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



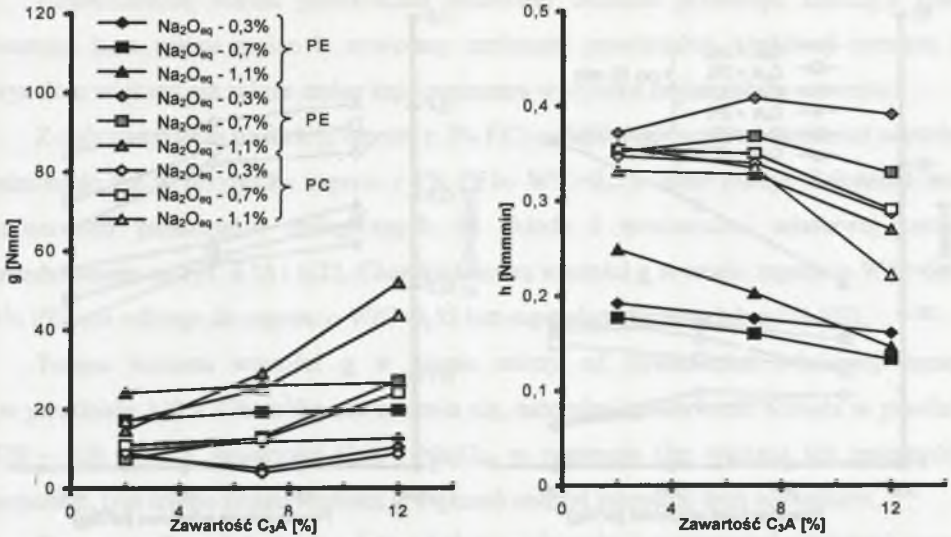
Rys. 6.22. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz zawartości C₃A i Na₂O_{eq} w cementie na tempo zmian właściwości reologicznych zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PE (PE1 wg tabl. 6.1) (W/C=0,45; SP-3%; cementy o SO₃=3% i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.22. Influence of cement specific surface and C₃A and Na₂O_{eq} content in cement on rate of changes of rheological properties in time of cement mortars with PE superplasticizer (PE1 acc. Table 6.1) (W/C=0,45; SP-3%; cements of SO₃=3% and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)

Na₂O_{eq} w cementie jest mniejszy, występuje jednak wyraźny trend do spadku tempa wzrostu wartości g ze wzrostem zawartości Na₂O_{eq}. Wzrost powierzchni właściwej cementu, niezależnie od jego składu oraz niezależnie od rodzaju zastosowanego superplastyfikatora, przyspiesza tempo wzrostu g . Wpływ powierzchni właściwej jest jednak wyraźnie mniejszy niż rodzaju superplastyfikatora i składu cementu. Zmiany wartości h w czasie wykazują niejednoznaczne trendy (rys. 6.15, 6.18 i 6.19). W przypadku zapraw z superplastyfikatorami PE (PE1 i PE1/b) wartość h rośnie z upływem czasu, a największy wpływ na tempo tego wzrostu ma zawartość Na₂O_{eq} i C₃A w cementie - przy małej ich zawartości w cementie wartość h wzrasta najszybciej. W przypadku zapraw z superplastyfikatorami SNF i SMF wartość h maleje z upływem czasu, zakres tych zmian jest jednak bardzo niewielki i nie wpływa istotnie na zmiany właściwości reologicznych zapraw w czasie. Wzrost powierzchni właściwej cementu zwiększa zakres zmian h w czasie zapraw z superplastyfikatorami SNF i PE, wpływ powierzchni właściwej na te zmiany jest jednak mniejszy niż wpływ rodzaju superplastyfikatora i składu cementu.

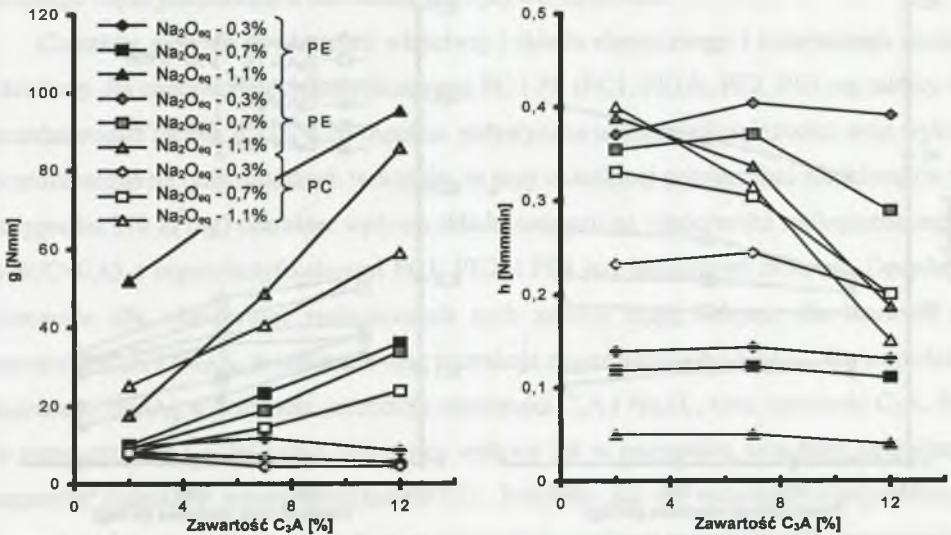
Charakter wpływu superplastyfikatora na parametry reologiczne mieszanki oraz charakter i zakres zmian tych parametrów w czasie, jak to pokazano wcześniej, istotnie zmieniają się w zależności od wielkości wskaźnika W/C. Przy niskich wskaźnikach W/C mieszanka z superplastyfikatorem w stosunku do mieszanki o wysokim W/C odznacza się znacznie większą wartością h i zwiększonym zakresem zmian wartości g i h . Wpływ powierzchni właściwej i składu chemicznego i mineralnego cementu na parametry reologiczne zapraw o wskaźniku W/C = 0,45 z superplastyfikatorem PE (3% dawka superplastyfikatora PE1 wg tabl. 6.1) przedstawiono na rys. 6.55 – 6.57. Przy tak dobranej dawce superplastyfikatora PE1 badane zaprawy o W/C=0,45 po 10 min od zakończenia mieszania charakteryzowały się niższymi wartościami g od zapraw o W/C=0,55 i 1% dodatkiem superplastyfikatora PE1, a jednocześnie znacząco wyższymi wartościami h . Na podstawie analizy wariacyjnej wyników badań ustalono, że wartość g zapraw o W/C=0,45 z dodatkiem superplastyfikatora PE1 po 10 i 60 min po zakończeniu mieszania zależy kolejno od: zawartości C_3A w cemencie, zawartości Na_2O_{eq} w cemencie, interakcji zawartości C_3A i Na_2O_{eq} oraz, w zdecydowanie jednak mniejszym stopniu, od powierzchni właściwej cementu i interakcji powierzchni właściwej cementu i zawartości C_3A . Natomiast wartość h zależy kolejno od: powierzchni właściwej cementu, zawartości Na_2O_{eq} oraz zawartości C_3A w cemencie. Tak czynniki, jak i kolejność istotności ich wpływu są analogiczne jak w przypadku zapraw z superplastyfikatorem o wyższym W/C.

Charakter wpływu składu cementu na właściwości reologiczne zapraw o W/C=0,45 z 3% superplastyfikatora PE1 zależy od powierzchni właściwej cementu. W przypadku zapraw z cementami o powierzchni właściwej $320 \text{ m}^2/\text{kg}$ wartość g po 10 min jest niezależna od składu cementu, a wartość h tych zapraw zależy przede wszystkim od zawartości Na_2O_{eq} w cemencie i wzrasta wraz z jej wzrostem. Na wartość h wpływa także zawartość C_3A , a wpływ ten zależy od interakcji z zawartością Na_2O_{eq} – przy małej zawartości Na_2O_{eq} wzrost zawartości C_3A w cemencie powoduje wzrost wartości h , natomiast przy dużej zawartości Na_2O_{eq} wzrost zawartości C_3A powoduje spadek wartości h . W przypadku zapraw z cementami o powierzchni właściwej 370 i $420 \text{ m}^2/\text{kg}$ ich właściwości reologiczne są wyraźnie silniej uwarunkowane składem cementu. Wartość g zapraw po 10 min jest proporcjonalna do zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie i wzrasta wraz ze wzrostem ich zawartości. Wartość h również zależy od zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie i wzrasta wprost proporcjonalnie do zawartości C_3A oraz odwrotnie proporcjonalnie do zawartości Na_2O_{eq} . Powierzchnia właściwa cementu w niewielkim stopniu wpływa na wartość g badanych zapraw o W/C=0,45 z 3% superplastyfikatora PE1 - jej wzrost powoduje nieznaczny wzrost wartości g .



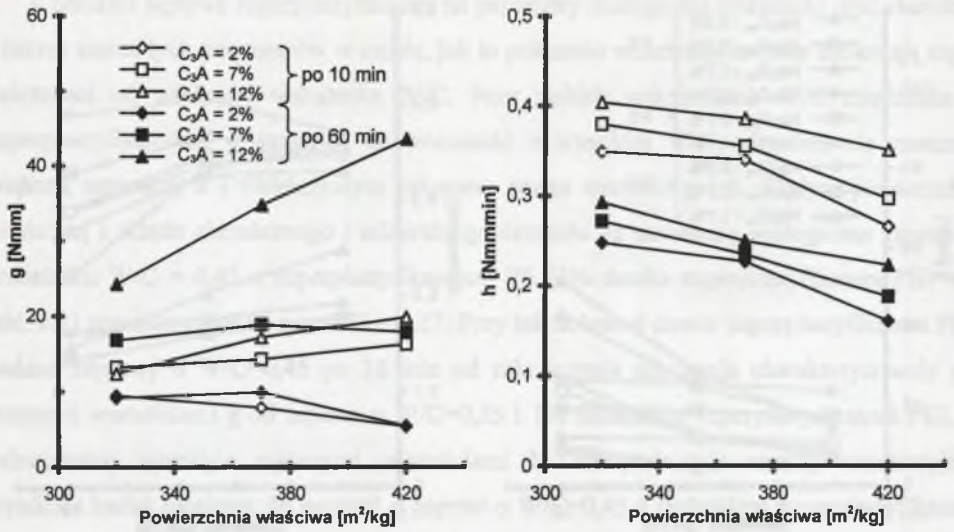
Rys. 6.23. Wpływ zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatorów PC i PE (PC, PE2, PE3 wg tabl. 6.1) po 10 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,45$; SP-2%; cementy o $S_{wt} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.23. Influence of C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on g and h of cement mortars with PC and PE superplasticizers (PC, PE2, PE3 acc. Table 6.1) 10 min after end of mixing ($W/C=0,45$; SP-2%; cements of $S_{wt} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3 = 3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



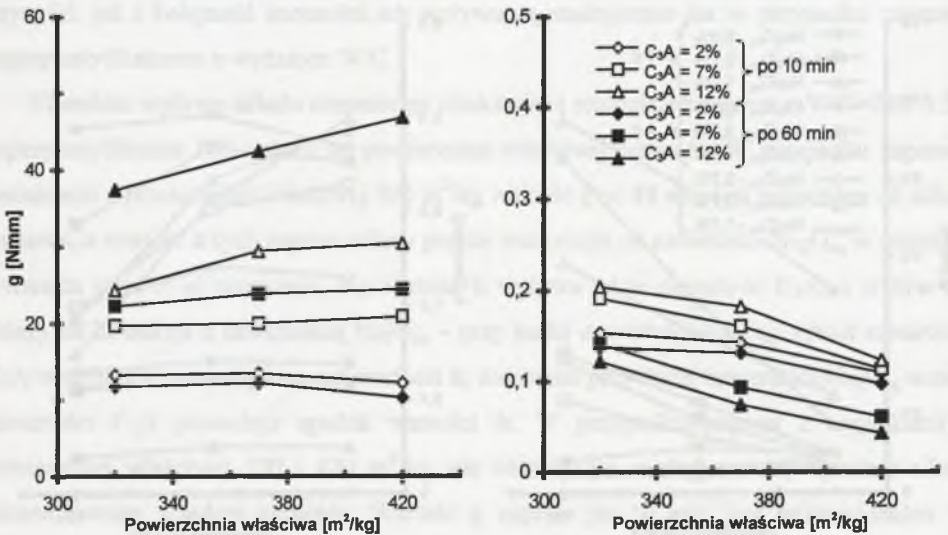
Rys. 6.24. Wpływ zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatorów PC i PE (PC, PE2, PE3 wg tabl. 6.1) po 60 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,45$; SP-2%; cementy o $S_{wt} = 370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tablicy 6.10, metodyka badania wg tablicy 6.8)

Fig. 6.24. Influence of C_3A and Na_2O_{eq} content in cement on g and h of cement mortars with PC and PE superplasticizers (PC, PE2, PE3 acc. Table 6.1) 60 min after end of mixing ($W/C=0,45$; SP-2%; cements of specific surface $370 \text{ m}^2/\text{kg}$, $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



Rys. 6.25. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz ilości C_3A w cementie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PC (PC1 wg tabl. 6.1) po 10 i 60 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,45$; SP-2%; cementy o $Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3 = 3\%$ i składzie wg tabl. 6.10, metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.25. Influence of cement specific surface and C_3A content in cement on g and h in time of cement mortars with PC superplasticizer (PC1 acc. Table 6.1) 10 and 60 min after end of mixing ($W/C=0,45$; SP-2%; cements of $Na_2O_{eq}=0,7\%$; $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)



Rys. 6.26. Wpływ powierzchni właściwej cementu oraz ilości C_3A w cementie na g i h zapraw cementowych z dodatkiem superplastyfikatora PE (PE1/b wg tabl. 6.1) po 10 i 60 min od zakończenia mieszania ($W/C=0,45$; SP-2%; cementy o $Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3=3\%$ i składzie wg tabl. 6.10, metodyka badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.26. Influence of cement specific surface and C_3A content in cement on g and h in time of cement mortars with PE superplasticizer (PE1/B acc. Table 6.1) 10 and 60 min after end of mixing ($W/C=0,45$; SP-2%; cements of $Na_2O_{eq}=0,7\%$; $SO_3=3\%$ and composition acc. Table 6.10, testing method acc. Table 6.8)

Równocześnie wzrost powierzchni właściwej cementu powoduje znaczący spadek wartości h , a zakres zmian h wywołany zmianami powierzchni właściwej cementu jest wyraźnie większy niż zakres zmian tego parametru w wyniku zmian składu cementu.

Z upływem czasu wartość g zapraw z 3% PE1 o $W/C=0,45$ wzrasta, natomiast wartość h , odmiennie niż w przypadku zapraw z 1% PE1 o $W/C=0,55$, silnie maleje. Zależność tempa zmian obu parametrów reologicznych od składu i powierzchni właściwej cementu przedstawiono na rys. 6.15 i 6.22. Charakter zmian wartości g w czasie zapraw o $W/C=0,45$ z 3% PE1 nie odbiega do zapraw o $W/C=0,55$ bez superplastyfikatora lub z 1% PE1.

Tempo wzrostu wartości g w czasie zależy od powierzchni właściwej cementu (w przedziale $320 - 370 \text{ m}^2/\text{kg}$ nie zmienia się, natomiast gwałtownie wzrasta w przedziale $370 - 420 \text{ m}^2/\text{kg}$), zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie (im większa ich zawartość w cemencie, tym tempo zmian wartości g większe) oraz od interakcji tych czynników.

Tempo spadku wielkości h zależy od złożonej interakcji powierzchni właściwej cementu i zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie i jest najmniejsze dla zapraw z cementami o powierzchni $320 \text{ m}^2/\text{kg}$, o 2% zawartości C_3A i 1,1% zawartości Na_2O_{eq} . Uogólniając, wzrost powierzchni właściwej, wzrost zawartości C_3A oraz spadek zawartości Na_2O_{eq} w cemencie przyspieszają tempo spadku wartości h , jednak ze względu na złożone interakcje drugiego i trzeciego rzędu jednoznaczne określenie ich wpływu jest trudne.

Charakter wpływu powierzchni właściwej i składu chemicznego i mineralnego cementu określony dla zapraw z superplastyfikatorami PC i PE (PC1, PE1/b, PE2, PE3 wg tablicy 6.1) przedstawiono na rys. 6.23 - 6.26. Analiza statystyczna uzyskanych zależności oraz wykresy przedstawione na tych rysunkach wskazują, że przy określonej powierzchni właściwej (w tym przypadku $370 \text{ m}^2/\text{kg}$) charakter wpływu składu cementu na właściwości reologiczne zapraw o $W/C=0,45$ z superplastyfikatorami PC1, PE2, i PE3 jest jakościowo zbliżony. Decydujące znaczenie dla właściwości reologicznych tych zapraw mają kolejno: dla wartości g - zawartość C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie oraz interakcja zawartości C_3A i Na_2O_{eq} , dla wartości h - zawartość Na_2O_{eq} w cemencie, interakcja zawartości C_3A i Na_2O_{eq} oraz zawartość C_3A . Są to te same czynniki i w tej samej kolejności wpływu jak w przypadku wcześniej omawianych zapraw z dodatkiem superplastyfikatora PE1. Podobnie jak we wcześniej relacjonowanych etapach badań nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu zawartości SO_3 w cemencie na efekty działania superplastyfikatorów.

Przy zbliżonym jakościowym charakterze wpływu składu cementu na właściwości reologiczne zapraw z różnymi superplastyfikatorami występują jednak znaczące różnice ilościowe. Po 10 min od zakończenia mieszania zaprawy z superplastyfikatorami PE3 i PC1

charakteryzują się zbliżoną wartością g . Wartość g w tym przypadku wzrasta wraz ze wzrostem zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie, a wpływ zwiększonej zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na wartość g jest szczególnie znaczący w przypadku stosowania cementu o dużej zawartości C_3A . Wartość g zapraw z superplastyfikatorem PE2 w mniejszym stopniu zależy od zawartości C_3A , wykazując przy tym silną zależność od zawartości Na_2O_{eq} w cemencie i tendencję do wzrostu wraz ze wzrostem ich zawartości. Należy tu zaznaczyć, że superplastyfikator PE1 wykazuje wyraźnie słabsze działanie niż superplastyfikatory PE2, PE3 i PC1 i jednocześnie wartość g zapraw modyfikowanych nim wykazuje większą wrażliwość na wzrost zawartości C_3A w cemencie.

Decydujące dla wartości h zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów po 10 minutach od zakończenia mieszania są rodzaj i charakterystyki zastosowanego superplastyfikatora. W przypadku stosowania superplastyfikatorów PE3 i PC1, których polimery charakteryzują się większą masą cząsteczkową niż superplastyfikatory PE1 i PE2, wartość h zapraw jest wyraźnie większa. Przy określonej powierzchni właściwej cementu ilościowy i jakościowy charakter wpływu składu cementu na wartość h związany jest przede wszystkim z rodzajem zastosowanego superplastyfikatora. Wraz ze wzrostem zawartości C_3A w cemencie wartość h zapraw z superplastyfikatorami PC1 i PE2 maleje, zapraw z superplastyfikatorem PE3 wzrasta, nie zmienia się lub maleje w zależności od ilości Na_2O_{eq} , a zapraw z superplastyfikatorem PE1 wzrasta. Wzrost zawartości Na_2O_{eq} w cemencie nie wpływa lub obniża wartość h zapraw z superplastyfikatorami PC i PE.

Zaprawy z superplastyfikatorami PC1 i PE3, o większej masie cząsteczkowej, wykazują mniejszy wzrost wartości g w czasie niż zaprawy z superplastyfikatorami PE1 i PE2, o mniejszej masie cząsteczkowej. Tempo wzrostu wartości g w czasie wszystkich badanych zapraw z superplastyfikatorami PE i PC wzrasta wraz z zawartością C_3A w cemencie i jest największe przy 0,7% (superplastyfikatory PC1, PE3) lub 1,1% zawartości Na_2O_{eq} (superplastyfikatory PE1, PE2). Najmniejsze zmiany wartości g w czasie zachodzą dla zapraw z cementami o 2% zawartości C_3A i 0,3% zawartości Na_2O_{eq} . Wartość h wszystkich badanych zapraw, niezależnie od składu stosowanego cementu i rodzaju superplastyfikatora, maleje wraz z upływem czasu. Tempo spadku wartości h zależy przede wszystkim od rodzaju stosowanego superplastyfikatora - jest ono wyraźnie większe w przypadku zapraw z superplastyfikatorami PC1 i PE1 niż w przypadku zapraw z superplastyfikatorami PE2 i PE3 - oraz zawartości C_3A i Na_2O_{eq} w cemencie. W przypadku PE1 i PE2 tempo spadku wartości h rośnie wraz ze wzrostem zawartości C_3A , w przypadku PC1 i PE3 minimalne tempo zmian

wartości h występuje dla zapraw z cementem o 7% zawartości C_3A . Większa zawartość Na_2O_{eq} w cemencie sprzyja szybszemu spadkowi wartości h w czasie.

Wpływ powierzchni właściwej cementu na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,45$ z PC1 i PE1/b po 10 i 60 minutach przedstawiono na rys. 6.25 i 6.26. Zależności te potwierdzają charakter wpływu powierzchni właściwej cementu i jego interakcji z zawartością C_3A w cemencie na parametry reologiczne określony dla zapraw z superplastyfikatorem PE1. Dla zapraw z cementem o 2% zawartości C_3A wzrost powierzchni właściwej cementu generalnie nie wpływa na wartość g (tylko w przypadku zapraw z superplastyfikatorem PC wartość g wykazuje trend do spadku ze wzrostem powierzchni właściwej cementu). W przypadku zapraw z cementami o 7 i 12% zawartości C_3A wzrost powierzchni właściwej powoduje zawsze wzrost wartości g , a zakres tego wzrostu jest zależny od rodzaju superplastyfikatora. Zwraca uwagę, że przy 12% zawartości C_3A wpływ zwiększenia powierzchni właściwej od 370 do 420 m^2/kg jest podobnie jak w przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE1 znacznie mniejszy niż w przypadku zapraw z cementami o 2 i 7% zawartości C_3A . Wartość h zapraw maleje ze wzrostem powierzchni właściwej cementu, a zakres tych zmian zależy od rodzaju superplastyfikatora i zawartości C_3A w cemencie – jest on większy w przypadku stosowania superplastyfikatora PC1 i cementów o większej zawartości C_3A .

Zmiana powierzchni właściwej cementu w przedziale 320 - 370 m^2/kg nie wpływa istotnie na tempo zmian g zapraw z superplastyfikatorami PC i PE. Stosowanie cementów o większej powierzchni właściwej wyraźnie przyspiesza tempo wzrostu wartości g . Charakter wpływu powierzchni właściwej na tempo zmian wartości h zależy od zawartości C_3A w cemencie i na przykład dla zapraw z superplastyfikatorem PC1 maksymalne tempo zmian wartości h uzyskiwane jest w przypadku stosowania cementów o powierzchni właściwej 370 m^2/kg (przy 2 i 7% zawartości C_3A) lub 420 m^2/kg (przy 12% zawartości C_3A).

Uzyskane w badaniach zależności zmian parametrów reologicznych zapraw bez i z dodatkiem superplastyfikatorów od składu mineralnego i chemicznego cementu o określonej powierzchni właściwej można opisać za pomocą prostego modelu matematycznego przedstawionego w tablicy 6.9. Przeprowadzone badania kontrolne potwierdziły przydatność tego modelu do predykcji zmian właściwości reologicznych zapraw cementowych w zależności od zmian składu cementu, przy czym uzyskane wielkości obliczeniowe nie odbiegały więcej niż 10% od pomierzonych. Ponieważ model ten obejmuje szeroki zakres zmienności ilości C_3A , Na_2O_{eq} i SO_3 , może być w praktyce bardzo pomocny przy wstępnej selekcji cementów i superplastyfikatorów SNF, SMF, PC i PE ze względu na ich

kompatybilność i wpływ na właściwości reologiczne mieszanek. Jednocześnie jednak, ze względu na możliwe znaczące różnice pomiędzy efektami działania różnych rodzajów superplastyfikatorów oraz nieuwzględnienie w modelu wpływu interakcji powierzchni właściwej cementu z czynnikami składu cementu i formy siarczanów, trafność dokonanego w ten sposób doboru cementu i/lub superplastyfikatora wymaga doświadczalnej weryfikacji.

6.4. WPŁYW RODZAJU CEMENTU

Obok cementów portlandzkich CEM I powszechnie stosowane są cementy z dodatkami, w których część cementu portlandzkiego zastąpiono mniej aktywnymi dodatkami mineralnymi. Najczęściej jako dodatki do cementu stosowane są mielone granulowane żużle wielkopieczowe oraz popioły lotne wytrącane z gazów spalinowych w elektrowniach. Cementy z dodatkiem żużla nazywane są cementami portlandzkimi żużłowymi (CEM II/A-S o zawartości żużla do 20% i CEM II/B-S o zawartości żużla do 35%) i cementami hutniczymi (CEM III A, B i C o zawartości żużla od 36 do 95%), cementy z dodatkiem popiołu lotnego nazywane są cementami portlandzkimi popiołowymi (CEM II/A-V o zawartości żużla do 20% i CEM II/B-V o zawartości popiołu do 35%). Stosowanie takich cementów niesie za sobą znaczące korzyści ekonomiczne, ekologiczne oraz techniczne. Dodatek żużla lub popiołu lotnego nadaje bowiem betonom szereg różnych pożądaných właściwości, przede wszystkim w zakresie ich trwałości. Szeroko właściwości cementów z dodatkami i ich wpływ na właściwości mieszanki betonowej i betonu przedstawiono w [44, 75, 104, 113, 122, 155].

Tablica 6.13

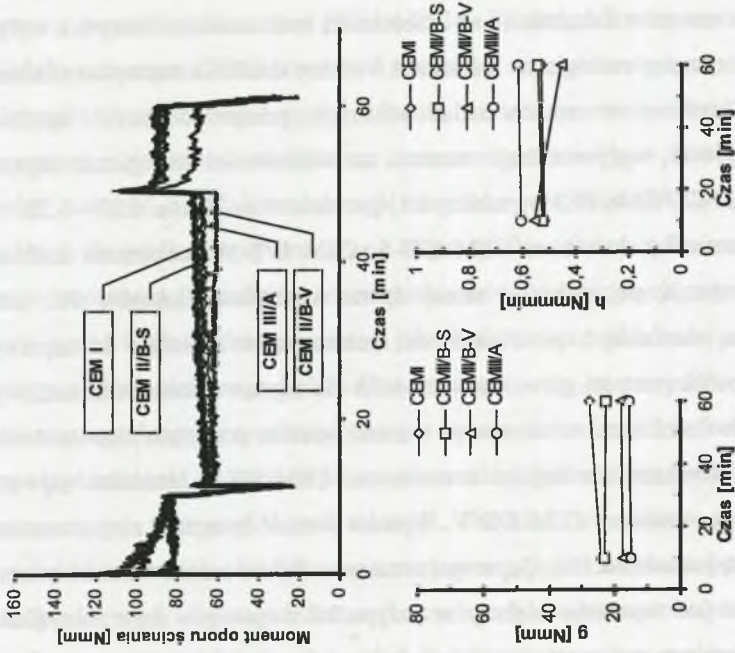
Metodyka badań własnych wpływu rodzaju cementu na właściwości reologiczne zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów PE

Czynniki zmienne	Rodzaj cementu	4 poziomy	CEM I 42,5; CEM 42,5 II/B-S; CEM 42,5 II/B-V; CEM 32,5 III/A (wg tabl. 6.14)
	Rodzaj superplastyfikatora	2 poziomy	PE1/b, PE3 (wg tabl. 6.1)
Czynniki stałe	Ilość cementu, uziarnienie kruszywa - zaprawa normowa wg PN EN 196.		
	Dawka superplastyfikatora - 2,5%; Wskaźnik W/C = 0,40 Moment dozowania superplastyfikatorów – razem z wodą zarobową. Temperatura T=20°C		
Metoda badania	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #2 (wg tabl. 5.2). Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999		

Tablica 6.14

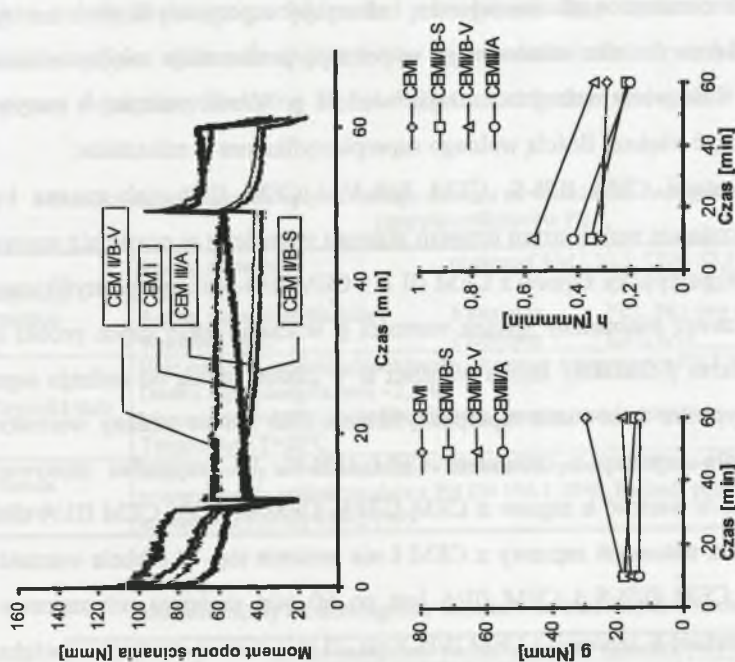
Skład chemiczny i mineralogiczny cementów zastosowanych w badaniach własnych

Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny cementu [%]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
CEM I 42,5 R	0,74	3,3	61,7	9,8	8,2	8,0	368
CEM 42,5 II/B-S	0,78	2,8	-	-	-	-	377
CEM 42,5 II/B-V	1,36	2,2	-	-	-	-	330
CEM 32,5 III/A	0,82	3,2	-	-	-	-	366



Rys. 6.28. Wpływ rodzaju cementu (wg tablicy 6.14) na właściwości reologiczne zapraw z 2,5% dodatkiem superplastyfikatora PE3 (wg tablicy 6.1), metoda badań wg tablicy 6.13

Fig. 6.28. Influence of cement type (acc. Table 6.14) on rheological properties of mortars of $W/C=0,40$ with 2,5% addition of PE3 superplasticizer (acc. Table 6.1), testing method acc. Table 6.13



Rys. 6.27. Wpływ rodzaju cementu (wg tablicy 6.14) na właściwości reologiczne zapraw z 2,5% dodatkiem superplastyfikatora PE1/b (wg tablicy 7.1) o $W/C = 0,40$, metoda badań wg tablicy 6.13

Fig. 6.27. Influence of cement type (acc. Table 6.14) on rheological properties of mortars of $W/C=0,40$ with 2,5% addition of PE1/b superplasticizer (acc. Table 6.1), testing method acc. Table 6.13

Wpływ rodzaju cementu na właściwości reologiczne mieszanek nie był dotychczas przedmiotem szerszych badań. W literaturze można spotkać ogólne uwagi o korzystnym wpływie stosowania cementów z dodatkami na urabialność, brak natomiast danych o wpływie tych cementów na parametry reologiczne mieszanek i efekty działania superplastyfikatorów [104, 113, 122]. Określony w ramach badań własnych, przeprowadzonych zgodnie z metodyką wg tablicy 6.13, wpływ rodzaju cementu na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami PE (PE1/b, PE3 wg tablicy 6.1) przedstawiono na rys. 6.27 – 6.28.

Zaprawy z cementami z dodatkami CEM II/B-S, CEM II/B-V i cementem żuźlowym CEM III/A charakteryzują się, przy tej samej dawce superplastyfikatorów PE, niższą wartością g i wyższą wartością h po 10 min od zmieszania w stosunku do zaprawy z cementem CEM I. Spadek wartości g i wzrost wartości h dla zapraw z cementami żuźłowymi jest proporcjonalny do ilości żużla w cemencie i wzrasta wraz ze wzrostem jego zawartości. Najniższą wartość g uzyskano dla zapraw z cementem CEM III/A, natomiast najwyższą wartość h dla zapraw z cementem CEM II/B-V. Wysoka wartość h zapraw z tym cementem może być efektem dużej zawartości Na_2O_{eq} w tym cemencie. Zakres zmian wartości h zapraw z różnymi cementami jest wyraźnie większy w przypadku stosowania superplastyfikatora PE1/b. Mechanizm fizyczny wpływu cementu z dodatkami tłumaczy się większą miałkością ziaren dodatków niż cementu oraz zmniejszoną adsorpcją superplastyfikatora na tych dodatkach. Drobne ziarna dodatku mineralnego wypełniają przestrzenie między ziarnami cementu zwiększając ilość wody wolnej i obniżając wartość g . Wzrost wartości h można w tym przypadku tłumaczyć większą ilością wolnego superplastyfikatora w mieszance.

Zaprawy z cementami CEM II/B-S, CEM II/B-V i CEM III/A, jak można było oczekiwać, charakteryzują się wolniejszym tempem wzrostu wartości g w czasie niż zaprawy z cementem CEM I. W przypadku zapraw z CEM III A i CEM II/B-V i superplastyfikatorem PE1/b obserwowano nawet nieznaczny spadek wartości g w czasie (przy czym próbki nie uległy segregacji). Zakres i charakter zmian wartości h w czasie zależą od rodzaju superplastyfikatora. W przypadku stosowania superplastyfikatora PE3 istotne zmiany wartości h obserwowano tylko dla zaprawy z cementem CEM II/B-V. W przypadku stosowania superplastyfikatora PE1/b wartość h zapraw z CEM II/B-S, CEM II/B-V i CEM III/A silnie spada z upływem czasu, natomiast zaprawy z CEM I nie zmienia się. W efekcie wartość h zapraw z cementami CEM II/B-S i CEM III/A jest po 60 min mniejsza niż zaprawy z cementem CEM I, a wartość h zaprawy z CEM II/B-V po 10 min niemal dwukrotnie większa od zaprawy z CEM I, po 60 min nie różni się od niej istotnie. Należy przy tym zwrócić uwagę, że w przypadku jednoczesnego wzrostu wartości g i spadku wartości h moment oporu

ścinania może nie ulegać istotnym zmianom lub nawet spadać w czasie. Efekt ten dobrze ilustrują przedstawione na rys. 6.27 i 6.28 wykresy zmian momentu oporu ścinania w czasie zapraw z superplastyfikatorami PE3 i z PE1/b. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE1/b i z cementem CEM I wzrosłoby wartości g w czasie towarzyszy brak zmian wartości h , w wyniku czego moment oporu ścinania wzrasta w czasie. Przy stosowaniu zapraw z cementami z dodatkami mniejszemu wzrosłoby wartości g w czasie towarzyszy znaczący spadek wartości h . W konsekwencji moment oporu ścinania dla tych zapraw wykazuje tendencję do spadku z upływem czasu. W przypadku pomiaru tylko momentu oporu ścinania, bez jednoczesnego określenia zmian parametrów reologicznych, taki charakter jego zmian może zostać błędnie zinterpretowany jako brak zmian urabialności w czasie, podczas gdy zmiany urabialności mogą być bardzo znaczące - np. w przypadku wykonywania betonu samozagęszczalnego przy niezmienionym oporze ścinania wzrost wartości g może istotnie pogorszyć zdolność do samorozpływu mieszanki, a jednoczesny spadek wartości h może być przyczyną jej segregacji i sedymentacji. Przykład ten dobrze pokazuje, że skuteczne kształtowanie urabialności betonów nowej generacji jest utrudnione przy stosowaniu testów jednopunktowych i wymaga informacji o zmianach obu parametrów reologicznych.

Ponieważ do produkcji cementów z dodatkami stosowane są różne rodzaje klinkierów, a także dodatki o różnym pochodzeniu i właściwościach, powyższe zależności nie mogą być traktowane jako ogólne. Świadczą o tym np. przedstawione na rys. 6.29 i 6.30 wyniki badań wpływu superplastyfikatorów PE1 i PE3 na parametry reologiczne zapraw z cementami

Tablica 6.15

Metodyka badań własnych wpływu rodzaju cementu na właściwości reologiczne zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów PE

Czynniki zmienne	Rodzaj cementu	poziomy CEM I 32,5; CEM 32,5 II/B-S; CEM 32,5 III/A (wg tabl. 6.16)	
	Rodzaj superplastyfikatora	3 poziomy	PE1, PE3 (wg tabl. 6.1)
	Wskaźnik W/C	2 poziomy	0,35; 0,40
Czynniki stałe	Ilość cementu, uziarnienie kruszywa - zaprawa normowa wg PN EN 196		
	Dawka superplastyfikatora - 2,5%		
	Moment dozowania superplastyfikatora - razem z wodą zarobową		
	Temperatura $T=20^{\circ}\text{C}$		
Metoda badania	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #1 (wg tabl. 5.2). Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999		

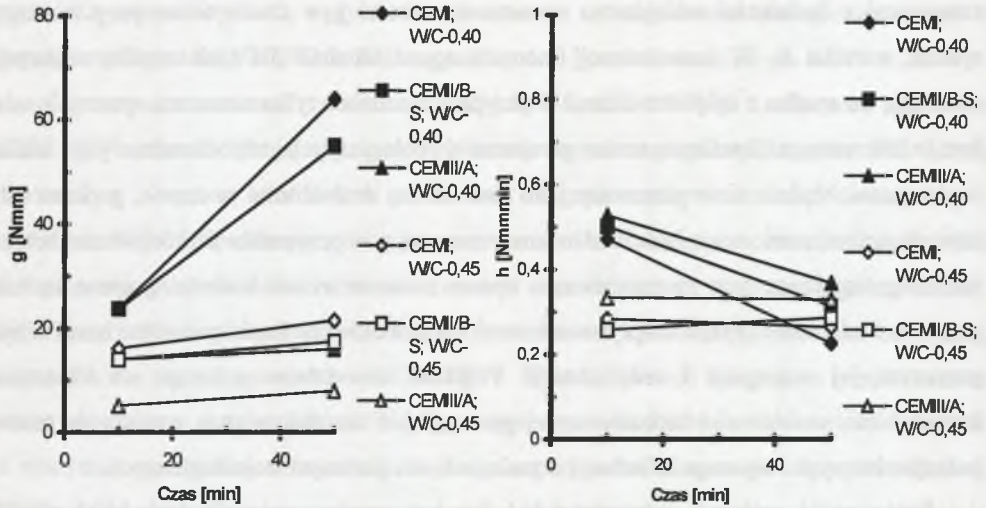
Tablica 6.16

Skład chemiczny i mineralogiczny cementów zastosowanych w badaniach własnych

Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny cementu [%]						Pow. właściwa [m^2/kg]
	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	SO_3	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
CEM I 42,5 R	0,83	2,7	57,6	11,2	10,8	8,6	369
CEM 42,5 II/B-S	0,70	3,2	-	-	-	-	376
CEM 32,5 III/A	0,83	3,3	-	-	-	-	376

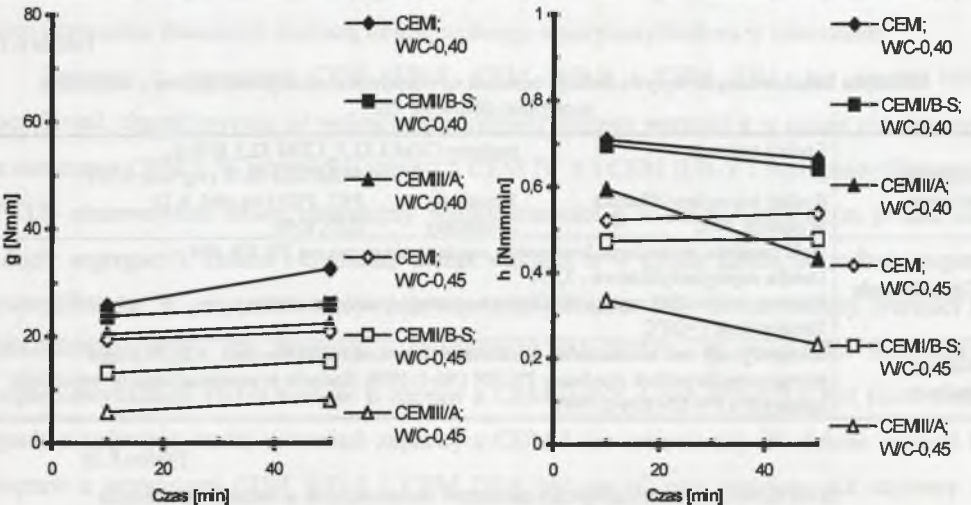
CEM I CEM II B-S i CEM III A przygotowanymi na bazie klinkieru o odmiennym niż we wcześniej relacjonowanych badaniach składzie. Metodykę tych badań podano w tabelicy 6.15.

Z porównania zależności przedstawionych na rysunkach 6.27, 6.28 i 6.29, 6.30 wynika, że wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zapraw z cementami z dodatkami zależy od składu klinkieru bazowego. Wyniki badań sugerują, że w omawianym przypadku



Rys. 6.29. Wpływ rodzaju cementu (wg tabelicy 6.16) na właściwości reologiczne zapraw z 2,5% dodatkiem superplastyfikatora PE1 (wg tabelicy 6.1), metodyka badań wg tabelicy 6.15

Fig. 6.29. Influence of cement type (acc. Table 6.16) on rheological properties of mortars with 2,5% addition of PE1 superplasticizer (acc. Table 6.1), testing method acc. Table 6.15



Rys. 6.30. Wpływ rodzaju cementu (wg tabelicy 6.16) na właściwości reologiczne zapraw z 2,5% dodatkiem superplastyfikatora PE3 (wg tabelicy 6.1), metodyka badań wg tabelicy 6.15

Fig. 6.30. Influence of cement type (acc. Table 6.16) on rheological properties of mortars with 2,5% addition of PE3 superplasticizer (acc. Table 6.1), testing method acc. Table 6.15

decydujące znaczenie ma zawartość C_3A w klinkierze bazowym. Większa zawartość C_3A w klinkierze powoduje, że obniżenie wartości g zaprawy w wyniku zastosowania cementu z dodatkami w miejsce cementu CEM I jest mniejsze, a tempo wzrostu wartości g w czasie rośnie. Jest to szczególnie wyraźne w przypadku stosowania cementu CEM II/B-S o stosunkowo małej ilości żużla. Odmienny może być również charakter zmian wartości h zapraw z cementami z dodatkami i zakres zmian wartości h w czasie. Wartość h zapraw z superplastyfikatorem PE3 w wyniku stosowania cementów z dodatkiem żużla w miejsce cementu CEM I może wyraźnie spadać (klinkier o większej ilości C_3A) lub wzrastać (klinkier o mniejszej ilości C_3A). Zakres zmian wartości h w czasie dla zapraw z superplastyfikatorem PE1 i z cementami CEM II/B-S i CEM III A może być mniejszy (klinkier z mniejszą ilością C_3A) lub większy (klinkier z mniejszą ilością C_3A) niż takich samych zapraw z CEM I. Wzrost wskaźnika W/C przy stałej dawce superplastyfikatora powoduje, zgodnie z oczekiwaniami, zmniejszenie intensywności wpływu rodzaju cementu na właściwości reologiczne zapraw, przy niezmienionym charakterze tego wpływu.

Przedstawione w niniejszym rozdziale badania własne pokazują, że stosowanie cementów z dodatkami w miejsce cementu CEM I istotnie wpływa na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami. Zakres i charakter tych zmian zależą od rodzaju zastosowanego superplastyfikatora, od składu cementu bazowego oraz od rodzaju, właściwości i ilości dodatku mineralnego do cementu. Wpływ ten ze względu na możliwe interakcje tych czynników jest jednak trudny do uogólnienia. Dodatkowo sformułowanie ogólnych zależności utrudnia zmienność charakterystyk dodatków mineralnych i możliwe znaczne wahania w ich ilości w określonym cemencie (np. wg PN EN 197-1 cement CEM II odmiany B może zawierać od 21 do 35% dodatku). W związku z tym wpływ tych cementów na właściwości reologiczne mieszanki oraz ich współdziałanie z superplastyfikatorem może być określony tylko doświadczalnie, stosownie do składu i warunków wykonania mieszanki i charakterystyk jej składników. Na podstawie przeprowadzanych badań można jedynie stwierdzić, że jeśli cement z dodatkami został przygotowany na bazie tego samego klinkieru, co zastępowany nim cement portlandzki zwykły, to jego stosowanie spowoduje proporcjonalnie do ilości dodatku w cemencie obniżenie wartości g i zredukowanie tempa wzrostu wartości g w czasie oraz niejednoznaczne, lecz zwykle zachodzące w większym zakresie niż w przypadku cementu zwykłego, zmiany wartości h .

6.5. WPŁYW MOMENTU DOZOWANIA SUPERPLASTYFIKATORA

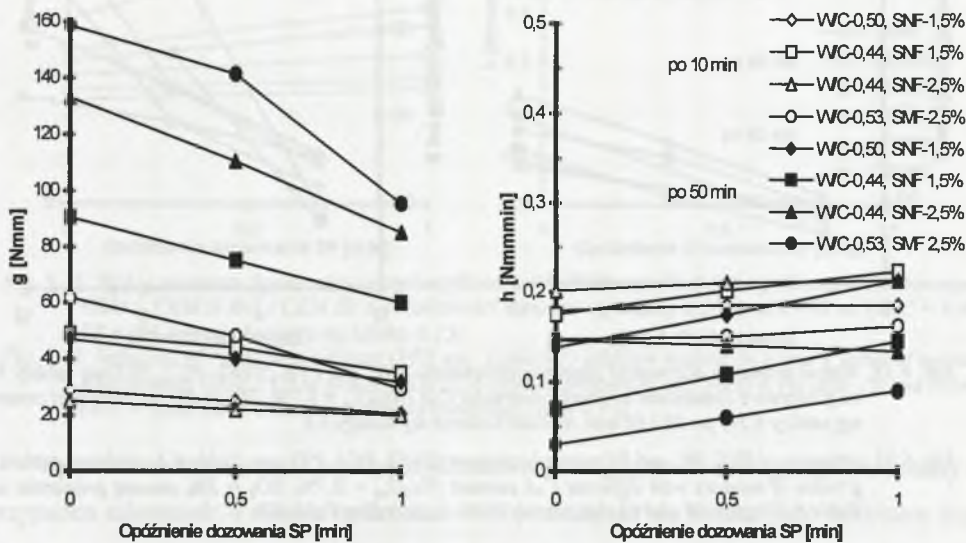
Ze względu na istotność zagadnienia wpływ procedury dozowania superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek był przedmiotem szeregu badań przedstawionych np. w [24, 49, 50, 122, 129, 149]. Z badań tych wynika, że w superplastyfikatory SNF i SMF działają efektywniej, gdy są dodawane do mieszanki z opóźnieniem w stosunku do dozowania wody zarobowej, natomiast superplastyfikatory PC i PE, gdy są dodawane razem z wodą zarobową. Optymalny czas opóźnienie dodawania superplastyfikatorów SNF i SMF wynosi od 2 do 4 minut [49, 149], jednak ze względu na konieczność zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu mieszania i uzyskania odpowiedniej jego wydajności zwykle opóźnienie ich dodawania nie przekracza 1 minuty. Mechanizm efektu opóźnionego dozowania superplastyfikatorów SNF, SMF, PC i PE omówiono dokładnie w rozdziale 3.7.

Typowy wpływ opóźnienia momentu dozowania superplastyfikatorów SNF, SMF i PC na właściwości reologiczne mieszanek pokazano na rys. 6.31 i 6.32. Opóźnione dodanie superplastyfikatorów SNF i SMF w stosunku do dozowania wody powoduje wyraźne obniżenie wartości g zapraw w stosunku do zapraw, do których superplastyfikatory te dodawano razem z wodą. Spadek ten jest tym większy, im większy jest czas opóźnienia dozowania. Opóźnione dozowanie superplastyfikatorów SNF i SMF w mniejszym stopniu wpływa na wartość h . Wraz ze wzrostem czasu opóźnienia dozowania wartość h może nieznacznie wzrastać, nie zmieniać się lub maleć w zależności od rodzaju zastosowanego cementu, charakterystyk superplastyfikatora i wskaźnika W/C (rys. 3.50, 6.31, 6.33). Dozowanie superplastyfikatorów SNF i SMF razem z wodą zarobową prowadzi do uzyskania mieszanki charakteryzującej się szybszym wzrostem wartości g i jednocześnie szybszym spadkiem wartości h w czasie. Opóźnienie dozowania tych superplastyfikatorów powoduje uzyskanie mieszanki o wyraźnie większej stabilności parametrów reologicznych w czasie.

Moment dozowania w zdecydowanie większym stopniu stanowi o efektywności działania superplastyfikatorów SMF niż SNF. Świadczą o tym zależności przedstawione na rys. 6.31 - nawet przy wysokim wskaźniku W/C tylko opóźnione dozowanie superplastyfikatora SMF pozwala na redukcję wartości g zaprawy oraz zmniejszenie tempa zmian g i h w czasie.

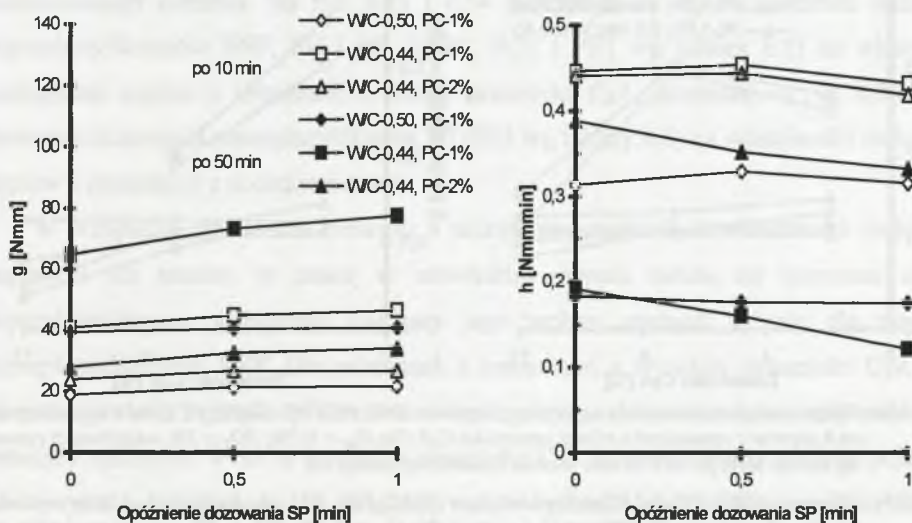
Zależności na rys. 6.32 pokazują, że w przypadku stosowania superplastyfikatora PC dobór i optymalizacja procedury jego dozowania mają mniejsze znaczenie dla kształtowania urabialności. Wpływ opóźnionego dozowania uwidacznia się wyraźnie tylko w przypadku mieszanek o niskim wskaźniku W/C lub przy małych jego dawkach. W takim przypadku opóźnione dozowanie powoduje wzrost wartości g , nie wpływając przy tym istotnie na

wartość h oraz na tempo zmian parametrów reologicznych w czasie. Charakter wpływu momentu dozowania superplastyfikatorów PE na właściwości reologiczne mieszanek jest analogiczny jak w przypadku superplastyfikatora PC, co dobrze ilustrują zależności na rys. 6.33 i 6.34.



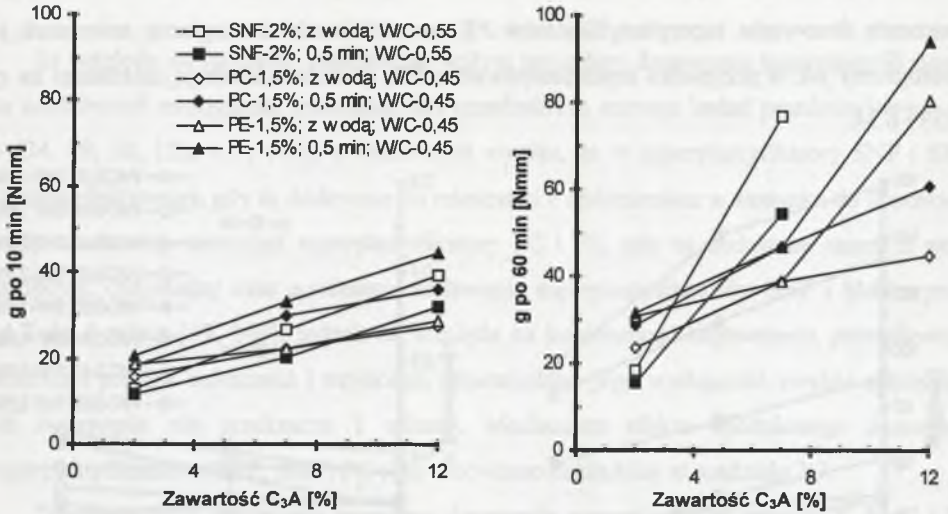
Rys. 6.31. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SNF i SMF (SNF1 i SMF1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw z cementem CEM I (o składzie wg tablicy 6.4), metodyka badania wg tablicy 6.5

Fig. 6.31. Influence of SNF and SMF superplasticizers (SNF1 and SMF1 acc. Table 6.1) addition method on g and h of CEM I mortars (CEM I acc. Table 6.4), testing method according Table 6.5



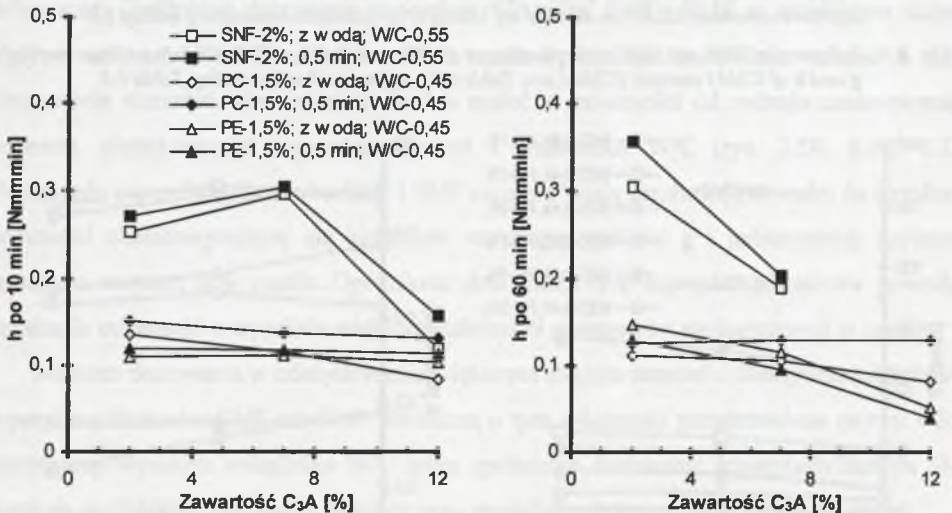
Rys. 6.32. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatora PC (PC1 wg tablicy 6.1) na g i h zapraw z cementem CEM I (o składzie wg tablicy 6.4), metodyka badania wg tablicy 6.5

Fig. 6.32. Influence of PC superplasticizer (PC1 acc. Table 6.1) addition method on g and h of CEM I mortars (CEM I acc. Table 6.4), testing method according Table 6.5



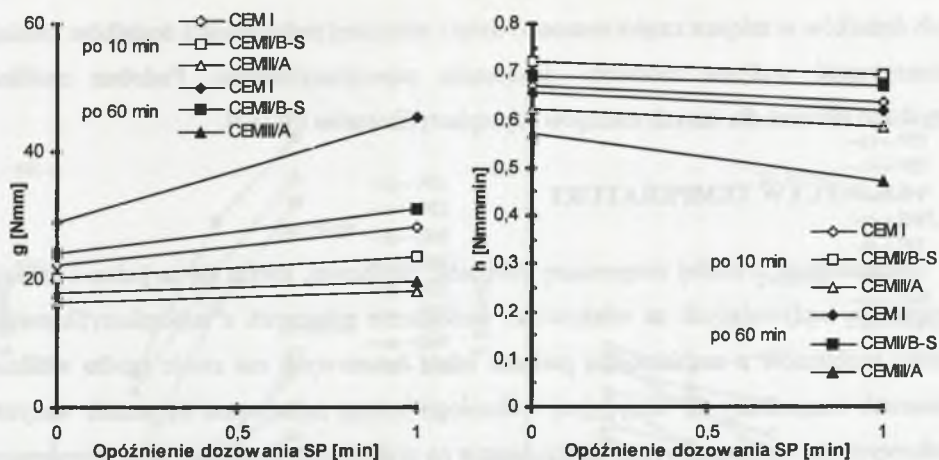
Rys. 6.33. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SNF, PC i PE (SNF2, PC1, PE1 wg tablicy 6.1) na g zapraw z cementami o różnej zawartości C_3A ($Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3 = 3\%$, właściwości cementu wg tablicy 6.10) po 10 i 60 min, metoda badania wg tablicy 6.8

Fig. 6.33. Influence of SNF, PC and PE superplasticizers (SNF2, PC1, PE1 acc. Table 6.1) addition method on g value of mortars with different C_3A content ($Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3 = 3\%$, cement properties acc. Table 6.10) after 10 and 60 min, testing method according Table 6.8



Rys. 6.34. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SNF, PC i PE (SNF2, PC1, PE1 wg tablicy 6.1) na h zapraw z cementami o różnej zawartości C_3A ($Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3 = 3\%$, właściwości cementu wg tablicy 6.10) po 10 i 60 min, metoda badania wg tablicy 6.8

Fig. 6.34. Influence of SNF, PC and PE superplasticizers (SNF2, PC1, PE1 acc. Table 6.1) addition method on h value of mortars with different C_3A content ($Na_2O_{eq} = 0,7\%$; $SO_3 = 3\%$, cement properties acc. Table 6.10) after 10 and 60 min, testing method according Table 6.8



Rys. 6.35. Wpływ momentu dozowania superplastyfikatora PE (PE3 wg tabl. 6.1) na g i h zapraw z cementami CEM I, CEM II B-S i CEM III A (właściwości cementu wg tablicy 6.16) po 10 i 60 mi ($W/C = 0,40$; $SP = 2\%$, metoda badania wg tablicy 6.15)

Fig. 6.35. Influence of PE superplasticizer (PE3 acc. Table 6.1) addition method on g and h value of mortars with cements CEM I, CEM II/B-S, CEM III A (cement properties acc. Table 6.16) after 10 and 60 min ($W/C = 0,40$; $SP = 2\%$, testing method according Table 6.15)

Wpływ momentu dodania superplastyfikatorów na właściwości reologiczne jest istotny w przypadku mieszanek o niskim wskaźniku W/C i zmniejsza się wraz z jego wzrostem (rys. 6.31 i 6.32). Stosowanie dużych dawek superplastyfikatora, zbliżonych lub większych od punktu nasycenia cementu, powoduje, że wpływ momentu jego dozowania zanika. Intensywność wpływu procedury dozowania zależy od rodzaju i składu chemicznego zastosowanego cementu. Na rys. 6.33 i 6.34 przedstawiono wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SNF, PC i PE (SNF2, PC1 i PE1 wg tablicy 6.1) na właściwości reologiczne zapraw z cementami o różnej zawartości C_3A , natomiast na rys. 6.35 wpływ momentu dozowania superplastyfikatora PE (PE3 wg tablicy 6.1) na właściwości reologiczne zapraw z cementami z dodatkiem żużla.

W przypadku stosowania cementu o niskiej zawartości C_3A właściwości reologiczne zapraw i ich zmiany w czasie w niewielkim stopniu zależą od momentu dodania superplastyfikatora, a bardziej znaczący jego wpływ wystąpił jedynie dla zapraw z superplastyfikatorem SNF. Dla mieszanek z cementami o wysokiej zawartości C_3A dobór momentu dodania superplastyfikatora ma więc z punktu widzenia kształtowania urabialności mniejsze znaczenie. Wraz ze wzrostem zawartości C_3A w cemencie wzrasta jego pojemność adsorpcyjna i reaktywność, co zwiększa wpływ momentu dozowania superplastyfikatora. W takim przypadku jego odpowiednie dobranie może stanowić warunek uzyskania wymaganej urabialności. Przedstawione na rys. 6.35 zależności parametrów reologicznych zapraw z CEM I, CEM II/BS, CEM III/A wskazują, że stosowanie cementów z dodatkami

(lub dodatków w miejsce części cementu) dzięki mniejszej reaktywności dodatków zmniejsza intensywność wpływu momentu dozowania superplastyfikatora. Podobne zależności uzyskano również dla innych rodzajów superplastyfikatorów PE [50].

6.6. WPŁYW TEMPERATURY

Temperaturę, a ściślej temperaturę mieszanki betonowej, uważa się za jeden z głównych czynników wpływających na właściwości reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami - szereg problemów z urabialnością podczas robót betonowych ma swoje źródło właśnie w zmianach temperatury. W tradycyjnej technologii betonu zajmowano się przede wszystkim niekorzystnym wpływem wyższych temperatur na urabialność, uważając, że w temperaturach obniżonych urabialność nie zmienia się lub ulega poprawie. Praktyka realizacji betonów nowej generacji wskazuje jednak, że istotne zmiany właściwości reologicznych mieszanki zachodzą również w obniżonych temperaturach i mogą powodować zmiany urabialności utrudniające lub nawet uniemożliwiające ich prawidłowe wykonanie.

Tablica 6.17

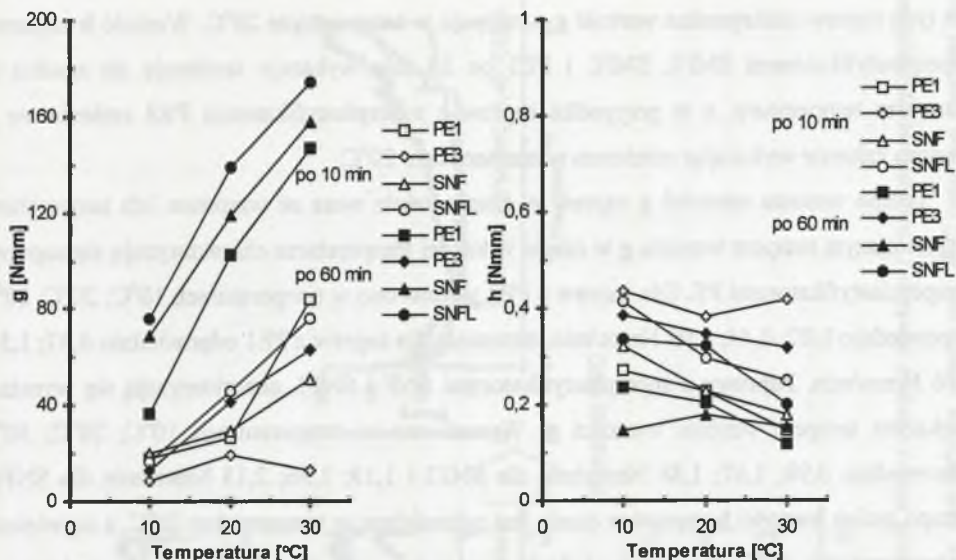
Metodyka badań własnych wpływu temperatury właściwości reologiczne zapraw cementowych modyfikowanych superplastyfikatorami

Cześć 1	
Czynniki zmienne	Rodzaj superplastyfikatora 5 SP SNF3, SNFL, PE1, PE3 wg tabl. 6.1
	Rodzaj cementu 3 cementy CEM I 32,5 R, CEM II 32,5 B-S, CEM III 32,5 A
	Temperatura 3 poziomy 10, 20, 30°C
	Wskaźnik W/C 2 poziomy 0,50, 0,40
	Dawka SP 2 dawki 1% i 2% - dla W/C= 0,50; 2,5% - dla W/C =0,40
Czynniki stałe	Ilość cementu, rodzaj i uziarnienie kruszywa - zaprawa normowa wg PN EN 196
	Moment dozowania superplastyfikatora - PE 1, PE3 - razem z wodą SNF3, SNFL - 30 s opóźnienia
Część 2	
Czynniki zmienne	Rodzaj superplastyfikatora 3 SP SNF2, PE1, PC1 i wg tabl. 6.1
	Skład mineralny i chemiczny cementu (wg: tabl. 6.10)
	zawartość C ₃ A (Na ₂ O _{eq} = 0,7%; SO ₃ = 3%) 2; 7; 12 [% cementu] SNF2, PE1, PC1
	zawartość Na ₂ O _{eq} (C ₃ A = 7%, SO ₃ = 3%) 0,3; 0,7; 1,1 [% cementu] SNF2, PE1
	zawartość SO ₃ (C ₃ A = 7%, Na ₂ O _{eq} = 0,7%) 2,5; 3; 3,5 [% cementu] PC1
Temperatura 3 poziomy 10, 20, 30°C	
Czynniki stałe	Ilość cementu, rodzaj i uziarnienie kruszywa – zaprawa normowa wg PN EN 196
	Wskaźnik W/C - 0,55 dla SNF2; 0,45 dla PE1, PC1; dawka superplastyfikatora 2%
	Moment dozowania superplastyfikatora – PC1 i PE1 razem z wodą, SNF3 – 30 s opóźnienia
Metoda badania	Reometryczny test urabialności, Viskomat PC, procedura #2 (wg tablicy 6.2). Warunki przygotowania próbek zgodnie z PN EN 196-1:1996. Badania przeprowadzono w warunkach zgodnych z PN EN 934-2:1999

Tablica 6.18

Skład chemiczny i mineralogiczny cementów zastosowanych w badaniach własnych

Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny cementu [%]						Pow. właściwa [m ² /kg]
	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
CEM I 32,5 R	0,83	2,7	57,6	11,2	10,8	8,6	328
CEM 32,5 II/B-S	0,70	3,2	-	-	-	-	325
CEM 32,5 III/A	0,83	3,3	-	-	-	-	376



Rys. 6.36. Wpływ temperatury na g i h zapraw z cementem CEM I (wg tablicy 6.18) i superplastyfikatorami SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1, PE3 wg tablicy 6.1) ($W/C = 0,50$; $SP = 1\%$, metodyka badania wg tablicy 6.17)

Fig. 6.36. Influence of temperature on g and h of CEM I cement mortars (cement properties acc. Table 6.18) with SNF, SNFL, and PE superplasticizers (SNF3, SNFL, PE1, PE3 acc. Table 6.1) ($W/C = 0,50$; $SP = 1\%$, testing method according Table 6.17)

Dotychczasowy dorobek badawczy reologii w zakresie badania wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw i mieszanek betonowych jest bardzo skromny i obejmuje tylko przyczynkowe badania [np. 42, 83, 91, 125]. W celu uogólnienia zagadnień związanych z wpływem temperatury na efekty stosowania superplastyfikatorów wykonano szerokie badania własne. Metodykę tych badań przedstawiono w tablicy 6.17.

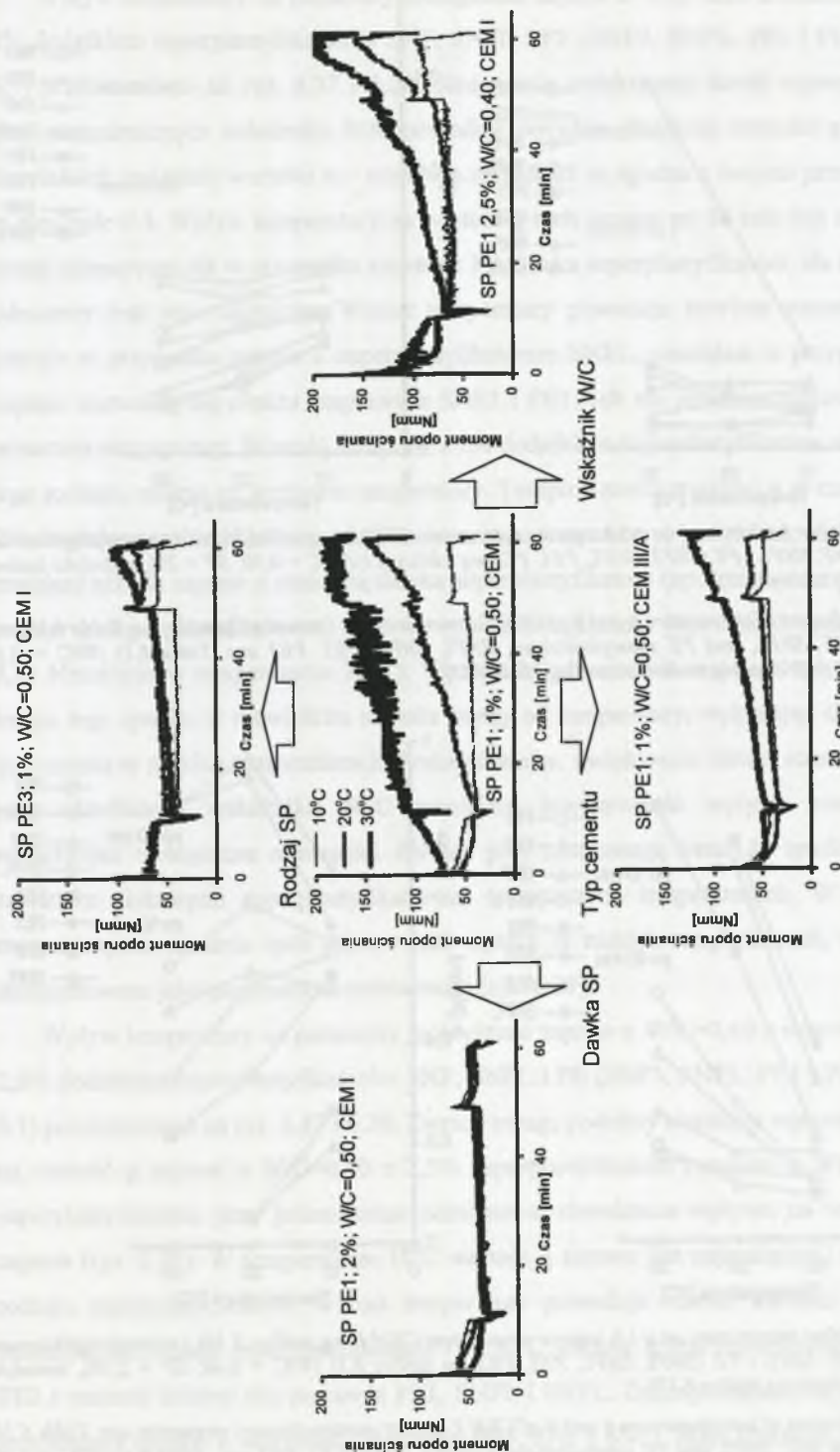
Wpływ temperatury na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,50$ z cementem CEM I i 1% dodatkiem superplastyfikatorów SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1 i PE3 wg tabl. 6.1) przedstawiono na rys. 6.36. Pokazuje on, że temperatura wpływa istotnie na wartość parametrów g i h oraz ich zmiany w czasie, a charakter tego wpływu zależy istotnie od rodzaju superplastyfikatora. W temperaturze 10°C wartość g zapraw po 10 min od zakończenia mieszania nie zależy od rodzaju superplastyfikatora. Wzrost temperatury do 20°C powoduje wzrost wartości g , przy czym w przypadku zapraw z superplastyfikatorami SNF3, PE1 i PE3 jest on stosunkowo niewielki, a jedynie dla zapraw z superplastyfikatorem SNFL znaczący. Dalszy wzrost temperatury, od 20°C do 30°C, powoduje intensywny wzrost wartości g zapraw z superplastyfikatorami SNF3, SNFL i PE1. Zwraca przy tym uwagę gwałtowny wzrost wartości g zapraw z superplastyfikatorem PE1. W przypadku zapraw z

superplastyfikatorem PE3 wzrost temperatury od 20°C do 30°C powoduje spadek wartości g - dla tych zapraw maksymalna wartość g występuje w temperaturze 20°C. Wartość h zapraw z superplastyfikatorami SNF3, SNFL i PE1 po 10 min wykazuje tendencję do spadku ze wzrostem temperatury, a w przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE3 zmienia się w wąskim zakresie wykazując minimum w temperaturze 20°C.

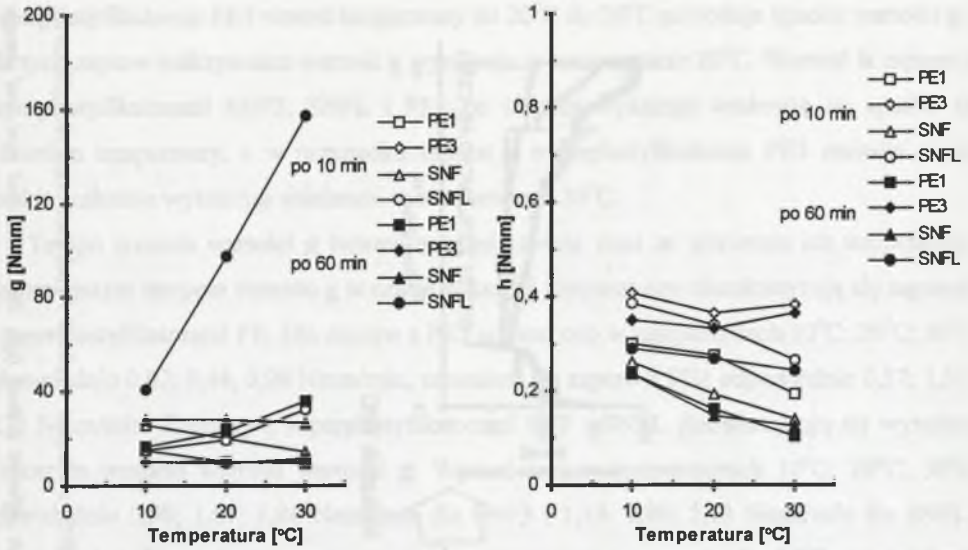
Tempo wzrostu wartości g zapraw w czasie rośnie wraz ze wzrostem ich temperatury. Najmniejszym tempem wzrostu g w czasie w każdej temperaturze charakteryzują się zaprawy z superplastyfikatorami PE. Dla zapraw z PE3 wynosi ono w temperaturach 10°C; 20°C; 30°C odpowiednio 0,07; 0,44; 0,99 Nmm/min, natomiast dla zapraw z PE1 odpowiednio 0,37; 1,51; 1,26 Nmm/min. Zaprawy z superplastyfikatorami SNF i SNFL charakteryzują się wyraźnie większym tempem wzrostu wartości g . Wynosi ono w temperaturach 10°C; 20°C; 30°C odpowiednio 0,98; 1,67; 1,86 Nmm/min dla SNF3 i 1,19; 1,86; 2,13 Nmm/min dla SNFL. Tempo zmian wartości h zapraw w czasie jest najmniejsze w temperaturze 20°C, a największe w temperaturze 10°C, generalnie jednak temperatura w niewielkim stopniu wpływa na charakter i zakres zmian h w czasie. W każdej temperaturze najmniejszym tempem zmian wartości h w czasie charakteryzują się zaprawy z superplastyfikatorem PE1, a największym zaprawy z superplastyfikatorami PE3 i SNFL.

Uogólniając, charakter i zakres wpływu temperatury na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,50$ z 1% dodatkiem superplastyfikatora jest ściśle związany z jego rodzajem. Intensywność wpływu temperatury jest zdecydowanie mniejsza w przypadku stosowania superplastyfikatorów PE, a szczególnie superplastyfikatora PE3 o dużej masie cząsteczkowej, niż w przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF i SNFL. Wartość g wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, przy jednoczesnej tendencji do spadku wartości h , mogą jednak występować odstępstwa od tej zasady (zaprawy z superplastyfikatorem PE3). Tempo wzrostu wartości g w czasie rośnie wraz ze wzrostem temperatury, przy relatywnie niewielkim wpływie temperatury na tempo zmian wartości h .

Przedstawione na rys. 6.37 wykresy zmian momentu oporu ścinania zapraw o $W/C=0,50$ z 1% dawką superplastyfikatorów PE1 i PE3 w czasie pokazują, że wzrasta on wraz ze wzrostem temperatury. Zależności te pozostają w zgodności z wynikami badań [83] przedstawionymi w rozdziale 3. O zmianach oporu ścinania pod wpływem temperatury w przypadku tych zapraw decydują przede wszystkim zmiany wartości g - w wyższych temperaturach wartość g wzrasta, szybsze też jest tempo jej wzrostu w czasie. Wpływ temperatury na wartość h takich zapraw jest w porównaniu do wpływu na wartość g znacznie mniejszy i w niewielkim stopniu wpływa na zmiany momentu oporu ścinania.

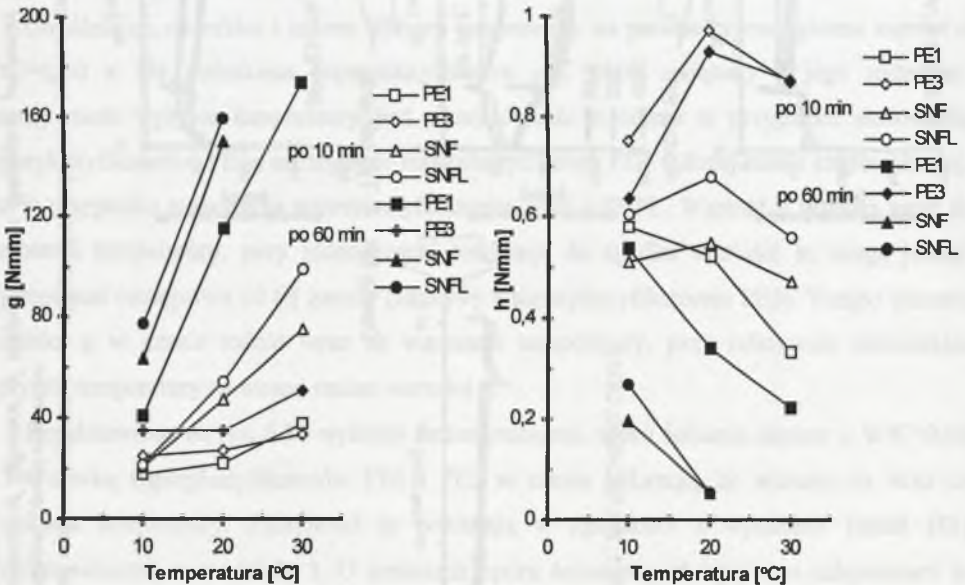


Rys. 6.37. Charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw cementowych o różnych W/C, z różnymi dawkami i rodzajami superplastyfikatorów oraz z różnymi typami cementów
 Fig. 6.37. Characteristics of influence of temperature on rheological properties of cement mortars with different cement type, W/C ratio and type and dosage superplasticizer



Rys. 6.38. Wpływ temperatury na g i h zapraw z cementem CEM I (wg tablicy 6.18) i superplastyfikatorami SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1, PE3 wg tablicy 6.1) ($W/C = 0,50$; $SP = 2\%$, metodyka badania wg tablicy 6.17)

Fig. 6.38. Influence of temperature g and h of CEM I cement mortars (cement properties acc. Table 6.18) with SNF, SNFL, and PE superplasticizers (SNF3, SNFL, PE1, PE3 acc. Table 6.1) ($W/C = 0,50$; $SP = 2\%$, testing method according Table 6.17)



Rys. 6.39. Wpływ temperatury na g i h zapraw z cementem CEM I (wg tablicy 6.18) i superplastyfikatorami SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1, PE3 wg tablicy 6.1) ($W/C = 0,40$; $SP = 2,5\%$, metodyka badania wg tablicy 6.17)

Fig. 6.39. Influence of temperature on g and h of CEM I cement mortars (cement properties acc. Table 6.18) with SNF, SNFL, and PE superplasticizers (SNF3, SNFL, PE1, PE3 acc. Table 6.1) ($W/C = 0,40$; $SP = 2,5\%$, testing method according Table 6.17)

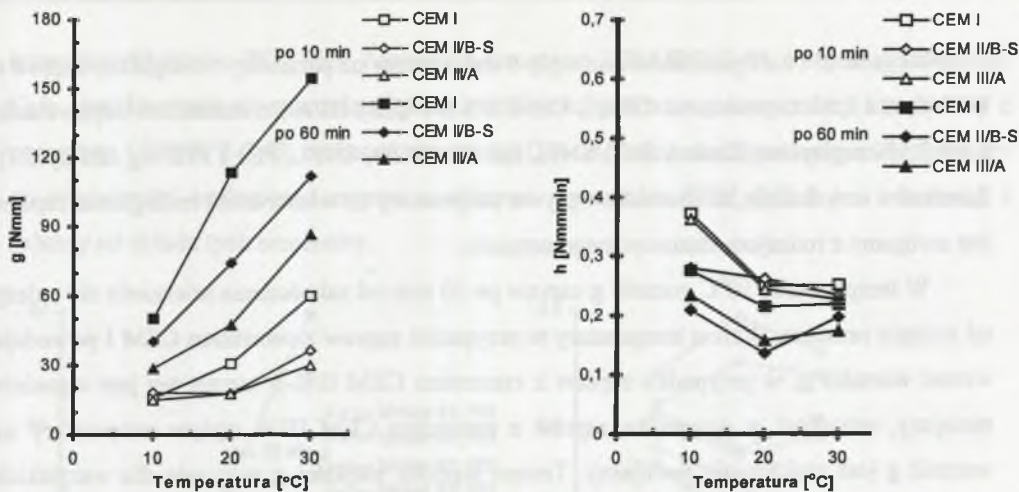
Wpływ temperatury na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,50$ z cementem CEM I i 2% dodatkiem superplastyfikatorów SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1 i PE3 wg tablicy 6.1) przedstawiono na rys. 6.37 i 6.38. Stosowanie zwiększonej dawki superplastyfikatora przy niezmiennym wskaźniku W/C powoduje wyraźne obniżenie wartości g zapraw przy niewielkich zmianach wartości h – uzyskane zależności są zgodne z danymi przedstawionymi w rozdziale 6.3. Wpływ temperatury na wartość g tych zapraw po 10 min jest zdecydowanie mniej intensywny niż w przypadku zapraw z 1% dawką superplastyfikatora, ale równocześnie odmienny jest jego charakter. Wzrost temperatury powoduje bowiem wzrost wartości g jedynie w przypadku zapraw z superplastyfikatorem SNFL, natomiast w przypadku innych zapraw wartość g się obniża (zaprawy z SNF3 i PE1) lub nie zmienia (zaprawy z PE3) ze wzrostem temperatury. Wartość h zapraw z 2% dodatkiem superplastyfikatora, niezależnie od jego rodzaju, maleje ze wzrostem temperatury. Tempo wzrostu wartości g w czasie zapraw z 2% dawką superplastyfikatora rośnie ze wzrostem temperatury, jest jednak zawsze znacząco mniejsze niż dla zapraw z mniejszą dawką superplastyfikatora (np. tempo wzrostu wartości g zapraw z superplastyfikatorem PE1 w wyniku zwiększenia jego dawki spada z 1,26 do 0,12 Nmm/min w temperaturze 30°C). Wartość h jednocześnie maleje z upływem czasu, a tempo tego spadku w niewielkim stopniu zależy od temperatury, wykazując słabą tendencję do wzrostu w niskich temperaturach. Podsumowując, zwiększenie dawki superplastyfikatora przy określonym wskaźniku W/C zmniejsza intensywność wpływu temperatury na właściwości reologiczne mieszanki. Zwraca przy tym uwagę trend do spadku wartości g zapraw z niektórymi superplastyfikatorami w wyższych temperaturach. W efekcie tego moment oporu ścinania tych zapraw jest wyższy w niskich temperaturach, co może być interpretowane jako pogorszenie urabialności (rys. 6.37).

Wpływ temperatury na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,40$ z cementem CEM I i 2,5% dodatkiem superplastyfikatorów SNF, SNFL i PE (SNF3, SNFL, PE1 i PE3 wg tablicy 6.1) przedstawiono na rys. 6.37 i 6.39. Zwraca uwagę podobny charakter wpływu temperatury na wartość g zapraw o $W/C=0,40$ z 2,5% superplastyfikatora i zapraw o $W/C=0,50$ i 1% superplastyfikatora, przy jednocześnie odmiennym charakterze wpływu na wartość h tych zapraw (rys. 6.36). W temperaturze 10°C wartość g zapraw jest najmniejsza i niezależna od rodzaju superplastyfikatora. Wzrost temperatury powoduje wzrost wartości g w stopniu zależnym od rodzaju superplastyfikatora - w 30°C wartość g jest najmniejsza dla zapraw z PE3 i wzrasta kolejno dla zapraw z PE1, SNF3 i SNFL. Zmiany wartości h pod wpływem temperatury zapraw z superplastyfikatorami PE3, SNF i SNFL mają charakter ekstremalny z maksimum w temperaturze 20°C, przy czym wartość h zapraw z PE3 jest zdecydowanie

najniższa w temperaturze 10°C, natomiast wartości h zapraw z SNF i SNFL w temperaturze 10 i 30°C nie różnią się istotnie. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE1 ich wartość h spada wraz ze wzrostem temperatury i jest o 50% niższa w temperaturze 30°C niż 10°C. W danej temperaturze wartość h zapraw o $W/C=0,40$ charakteryzuje się, przy zbliżonej wartości g , 2 - 3-krotnie większą wartością h od zapraw o $W/C=0,50$.

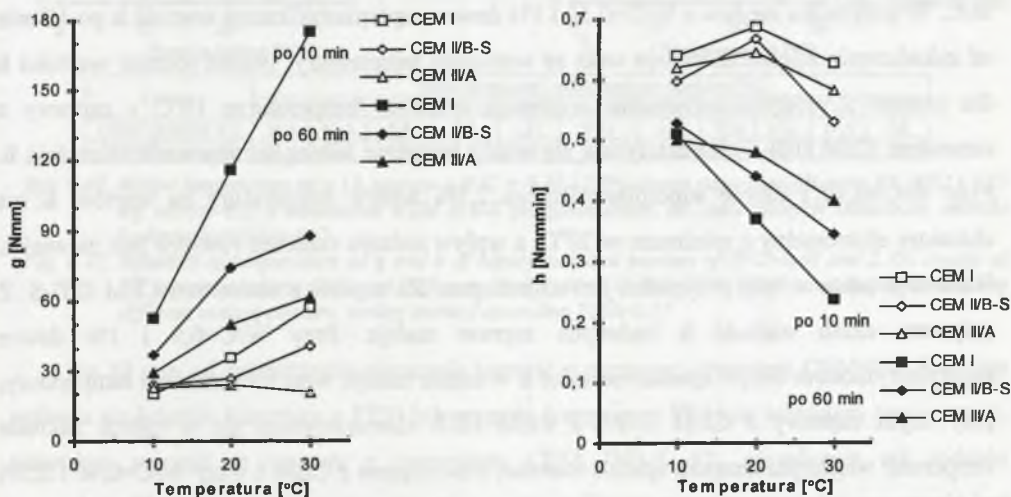
Tempo wzrostu wartości g zapraw o $W/C=0,40$ w czasie rośnie wraz ze wzrostem temperatury zależnie od rodzaju superplastyfikatora, będąc przy tym w każdej temperaturze większe niż zapraw o $W/C=0,50$ (rys. 6.36 i 6.39) Najmniejszym tempem wzrostu wartości g w czasie charakteryzują się zaprawy z dodatkiem PE3, a następnie kolejno zaprawy z PE1, SNF3 i SNFL. Wzrost temperatury powoduje spadek wartości h zapraw o $W/C=0,40$ po 60 min od zakończenia mieszania, jedynie zaprawa z superplastyfikatorem PE3 maksymalną wartość h uzyskuje w temperaturze 20°C. Zakres spadku wartości h w czasie jest przy tym zwykle duży i zależnie od temperatury i rodzaju superplastyfikatora może wynosić od 20 do 80% wartości h po 10 min. Tempo spadku wartości h w czasie zapraw z dodatkiem PE1, SNF3 i SNFL jest największe w temperaturze 20°C. W przypadku zapraw z dodatkiem PE3 tempo spadku wartości h jest relatywnie niewielkie i tylko w temperaturze 10°C może istotnie wpływać na właściwości reologiczne mieszanki.

Wpływ temperatury na zmiany wartości h mieszanek o niskim W/C nie może być traktowany tak jak w przypadku mieszanek o wysokim W/C , jako drugorzędny. Szczególnie znaczenie ma on w przypadku wykonywania betonów samozagęszczalnych. Zachodzące w wyniku zmian temperatury zmiany wartości h mogą, zależnie od ich kierunku albo obniżać stabilność mieszanki zwiększając ryzyko segregacji (spadek h), lub utrudniać samorzutne wydzielanie powietrza z mieszanki i zmniejszyć prędkość sedymentacji kruszywa obniżając zdolność do samozagęszczenia (wzrost h). Należy przy tym również zwrócić uwagę, że zmiany parametrów g i h w wyniku zmian temperatury wykazują często przeciwny kierunek - np. wzrost temperatury od 20°C do 30°C powoduje dla zapraw z superplastyfikatorem PE1 jednoczesny wzrost wartości g i spadek wartości h . W efekcie tego moment oporu ścinania mieszanki pomimo wzrostu temperatury może się nie zmieniać lub nawet spadać (rys. 6.37). Za pomocą testów jednopunktowych nie można określić więc wystarczająco dokładnie charakteru zmian właściwości reologicznych mieszanek zachodzących pod wpływem temperatury. Kształtowanie urabialności betonów nowej generacji z uwzględnieniem wpływu temperatury wymaga więc stosowania do pomiaru tych zmian reometrycznego testu urabialności.



Rys. 6.40. Wpływ temperatury na g i h zapraw z różnymi rodzajami cementów o $W/C = 0,50$ i 1% dawce superplastyfikatora (każdy punkt odpowiada średniej arytmetycznej z 4 pomiarów – dla 4 SP PE1, PE3, SNF, SNFL; 95% przedziały ufności: dla g po 10 min = $\pm 7,18$ Nmm; 60 min = $\pm 25,36$ Nmm; dla h po 10 min = $\pm 0,057$ Nmmmin; 60 min = $\pm 0,122$ Nmmmin; właściwości cementów wg tablicy 6.18; metodyka badania wg tablicy 6.17)

Fig. 6.40. Influence of temperature on g and h of superplasticized mortars of $W/C=0,50$ and 1% dosage of superplasticizer (each point correspond to the arithmetic mean of 4 measurements for 4 SP PE1, PE3, SNF, SNFL; 95% confidence intervals: for g after 10 min = $\pm 7,18$ Nmm; 60 min = $\pm 25,3$ Nmm; for h after 10 min = $\pm 0,057$ Nmmmin; 60 min = $\pm 0,122$ Nmmmin; cement properties according Table 6.18; testing method according Table 6.17)



Rys. 6.41. Wpływ temperatury na g i h zapraw z różnymi rodzajami cementów o $W/C = 0,40$ i 2,5% dawce superplastyfikatora (każdy punkt odpowiada średniej arytmetycznej z 4 pomiarów – dla 4 SP PE1, PE3, SNF, SNFL; 95% przedziały ufności: dla g po 10 min = $\pm 9,0$ Nmm; 60 min = $\pm 18,61$ Nmm; dla h po 10 min = $\pm 0,065$ Nmmmin; 60 min = $\pm 0,122$ Nmmmin; właściwości cementów wg tablicy 6.18; metodyka badania wg tablicy 6.17)

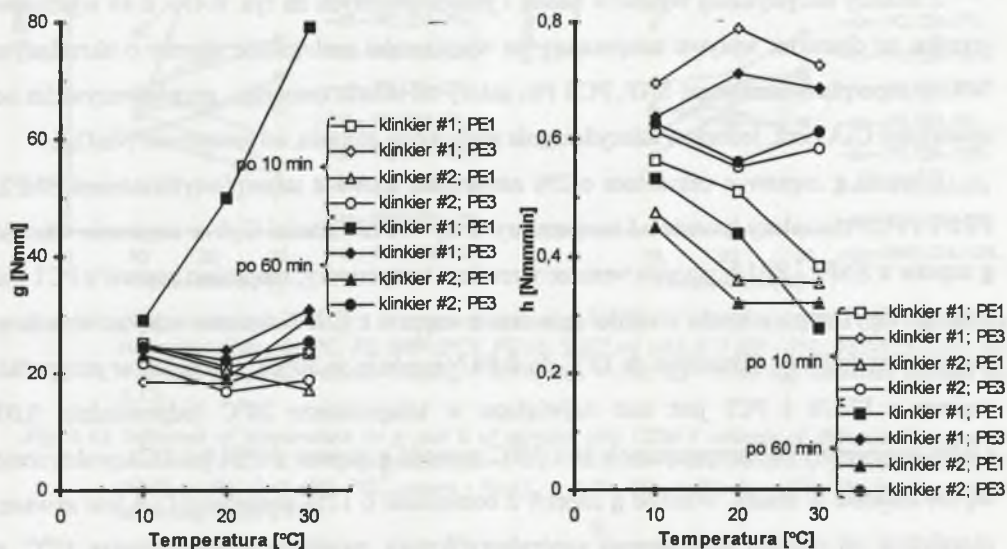
Fig. 6.41. Influence of temperature on g and h of superplasticized mortars of $W/C=0,40$ and 2,5% dosage of superplasticizer (each point correspond to the arithmetic mean of 4 measurements for 4 SP PE1, PE3, SNF, SNFL; 95% confidence intervals: for g after 10 min = ± 9 Nmm 60 min = $\pm 18,61$ Nmm; for h after 10 min = $\pm 0,065$ Nmmmin; 60 min = $\pm 0,122$ Nmmmin; cement properties according Table 6.18; testing method according Table 6.17)

Na rys. 6.40 i 6.41 przedstawiono wpływ temperatury na parametry reologiczne zapraw o $W/C=0,40$ i $0,55$ z cementami CEM I, CEM II/B-S i CEM III/A i z dodatkiem odpowiednio 1 lub 2,5% superplastyfikatora SNF, SNFL lub PE (SNF3, SNFL, PE1 i PE3 wg tablicy 6.1). Zależności te wskazują, że charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw jest związany z rodzajem zastosowanego cementu.

W temperaturze 10°C wartość g zapraw po 10 min od zakończenia mieszania nie zależy od rodzaju cementu. Wzrost temperatury w przypadku zapraw z cementem CEM I powoduje wzrost wartości g , w przypadku zapraw z cementem CEM II/B-S wzrost ten jest wyraźnie mniejszy, natomiast w przypadku zapraw z cementem CEM III/A wpływ temperatury na wartość g jest praktycznie pomijalny. Tempo wzrostu wartości g w czasie dla wszystkich badanych zapraw wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, jest jednak ono zawsze najmniejsze dla zapraw z CEM III/A, a największe dla zapraw z CEM I. Na przykład, w temperaturze 30°C , przy $W/C=0,50$ i 1% dawce superplastyfikatora, średnie tempo wzrostu wartości g zapraw z CEM I i CEM III wynosi odpowiednio 1,81 i 1,11 Nmm/min. Również charakter zmian wartości h pod wpływem temperatury zależy od rodzaju cementu. Wpływ ten jest jednak niejednoznaczny i zależy od rodzaju superplastyfikatora, jego dawki i wskaźnika W/C . W przypadku zapraw o $W/C=0,50$ i 1% dawce superplastyfikatora wartość h po 10 min od zakończenia mieszania maleje wraz ze wzrostem temperatury. Istotne różnice wartości h dla zapraw z różnymi cementami występują tylko w temperaturze 10°C - zaprawy z cementem CEM II/B-S charakteryzują się wtedy wyraźnie niższą niż pozostałe wartością h . Przy $W/C=0,40$ i dawce superplastyfikatora 2,5% wpływ temperatury na wartość h ma charakter ekstremalny z minimum w 20°C , a wpływ rodzaju cementu również jest niewielki. Wartość h także w tym przypadku jest najmniejsza dla zapraw z cementem CEM II/B-S. Z upływem czasu wartość h badanych zapraw maleje. Przy $W/C=0,5$ i 1% dawce superplastyfikatora tempo spadku wartości h w czasie maleje wraz ze wzrostem temperatury, przy czym zaprawy z CEM II/B-S i CEM III/A charakteryzują się w całym zakresie temperatur większym tempem spadku wartości h od zapraw z CEM I. Przy $W/C=0,40$ i 2,5% dawce superplastyfikatora tempo spadku wartości h rośnie wraz ze wzrostem temperatury, a największym tempem zmian wartości h w czasie charakteryzują się zaprawy z CEM I.

Charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw cementami CEM I, CEM II/BS i CEM III/A może ulegać pewnym zmianom w zależności od charakterystyk klinkieru cementowego i żużła wielkopieczowego. Dowodzą tego przedstawione na rys.6.42 zależności, pokazujące odmienny charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw z przygotowanymi z różnych klinkierów cementami CEM II/B-S i z dodatkiem

superplastyfikatorów PE1, PE3. Zaprawy z cementem CEM II/B-S #1, o wyższej zawartości C_3A , charakteryzują się znacznie większą wrażliwością na zmiany temperatury niż zaprawy z cementem CEM II/B-S #2, o niższej zawartości C_3A . Również charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw z różnymi cementami CEM II/B-S jest odmienny i zależy od składu tych cementów.



Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny klinkieru [%]										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ Oeq	SO ₃	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
CEM I (klinkier #1)	19,5	63,5	5,8	2,8	1,37	0,83	2,7	57,6	11,2	10,6	8,6
CEM I (klinkier #2)	19,6	62,9	4,9	2,6	1,2	0,74	3,3	61,7	9,8	8,4	8,0

Rys. 6.42. Wpływ temperatury na g i h zapraw o $W/C = 0,40$ i $2,5\%$ dawce superplastyfikatora PE (PE1 i PE3 wg tablicy 6.1) z cementami CEM II/B-S przygotowanymi na bazie różnych klinkierów, metoda badania wg tablicy 6.17

Fig. 6.42. Influence of temperature on g and h of superplasticized mortars of $W/C=0,40$ and $2,5\%$ dosage of PE superplasticizers (PE1 and PE3 according Table 6.1) with CEM II/B-S cements prepared using different cement clinkers, testing method according Table 6.17

Po 10 min od zakończenia mieszania wartość g zapraw z cementem CEM II/B-S #1 nie zmienia się istotnie (zaprawy z PE3) lub wzrasta (zaprawy z PE1) ze wzrostem temperatury, natomiast wartość g zapraw z cementem CEM II/B-S #2, niezależnie od rodzaju superplastyfikatora, maleje ze wzrostem temperatury. Tempo wzrostu wartości g w czasie jest zdecydowanie większe dla zapraw z CEM II/B-S #1 (np. w temperaturze $30^{\circ}C$ dla zapraw z cementami CEM I #1 i CEM I #2 i z superplastyfikatorem PE1 wynosi ono odpowiednio 1,15 i 0,25 Nmm/min; zaś z PE3 odpowiednio 0,15 i 0,13 Nmm/min).

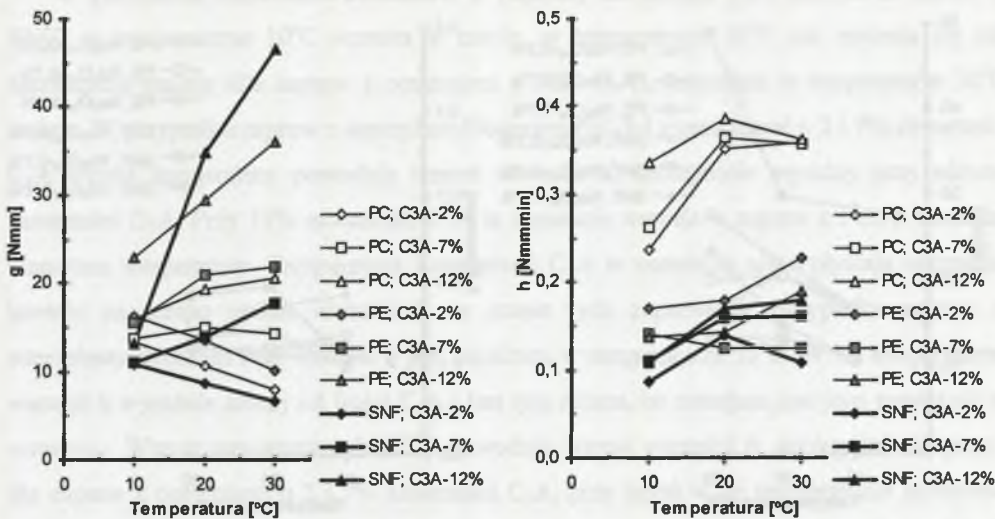
Wpływ temperatury na wartość h zapraw z superplastyfikatorem PE3 jest ekstremalny, z ekstremum w $20^{\circ}C$, przy czym w przypadku zapraw z cementem CEM II/B-S #1 jest to maksimum, a w przypadku zapraw z cementem CEM II/B-S #2 minimum. Wartość h zapraw

z superplastyfikatorem PE1 maleje ze wzrostem temperatury, przy czym w przypadku zapraw z cementem CEM II/B-S #2 zmiany wartości h są istotne tylko w przedziale temperatur od 10 do 20°C. Temperatura nie wpływa istotnie na tempo zmian wartości h w czasie. Zwraca jednak uwagę, że wartość h zapraw z PE3 z CEM II/B-S #2 wzrasta w czasie, natomiast zapraw z CEM II/B-S #1 wykazuje tendencję odwrotną.

Z analizy statystycznej wyników badań i przedstawionych na rys. 6.43 - 6.44 wykresów wynika, że charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne zapraw o określonym W/C, z superplastyfikatorami SNF, PC i PE, zależy od składu cementu - przede wszystkim od zawartości C_3A oraz, jednak w zdecydowanie mniejszym stopniu, od zawartości Na_2O_{eq} .

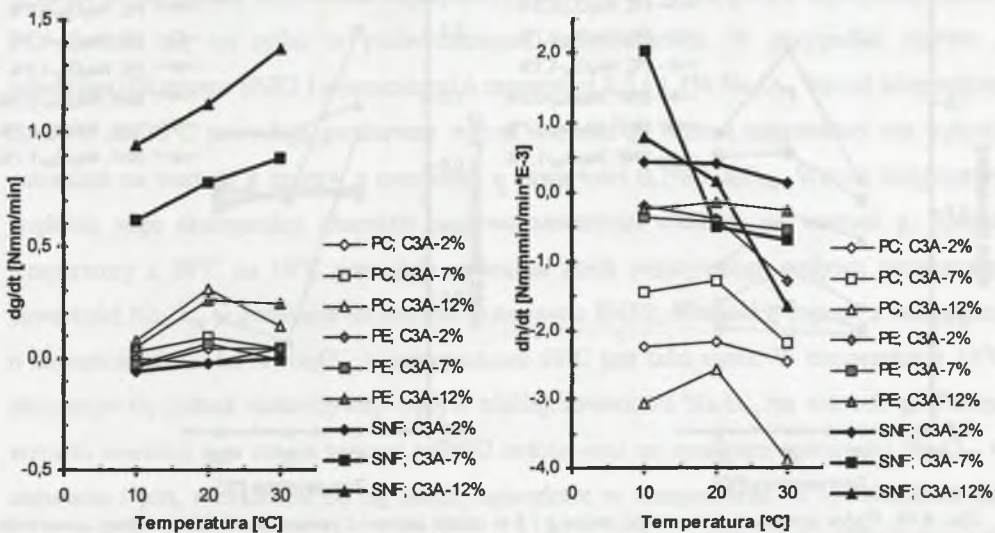
Wartość g zapraw z cementem o 2% zawartości C_3A i z superplastyfikatorami SNF2, PE1/b i PC1 nie zależy istotnie od temperatury. Przy 7% zawartości C_3A w cemencie wartość g zapraw z SNF2 i PE1/b wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, natomiast zapraw z PC1 nie zmienia się. Tempo wzrostu wartości g w czasie zapraw z SNF2 wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (od 0,61 Nmm/min w 10°C do 0,89 Nmm/min w 30°C), natomiast w przypadku zapraw z PE1/b i PC1 jest ono największe w temperaturze 20°C (odpowiednio 0,07 i 0,09 Nmm/min). W temperaturach 10 i 30°C wartość g zapraw z PE1/b i PC1 praktycznie się nie zmienia w czasie. Wartość g zapraw z cementami o 12% zawartości C_3A jest zawsze, niezależnie od rodzaju stosowanego superplastyfikatora, najniższa w temperaturze 10°C, a najwyższa w 30°C. Największą intensywnością wpływu temperatury na wartość g odznaczają się zaprawy z SNF2, najmniejszą zaprawy z PC1. Tempo wzrostu wartości g zapraw z SNF2 w czasie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, natomiast zapraw z PC1 i PE1/b wykazuje maksimum w temperaturze 20°C. Tempo wzrostu wartości g zapraw z cementem o 12% zawartości C_3A jest zdecydowanie większe niż w przypadku zapraw z cementami o mniejszej zawartości C_3A (np. w temperaturze 30°C dla zapraw z PC1 wzrost zawartości C_3A w cemencie z 7 do 12% powoduje przyspieszenie tempa wzrostu g w czasie z 0,04 do 0,15 Nmm/min, dla zapraw z superplastyfikatorem PE1/b z 0,01 do 0,25 Nmm/min).

O wartości h zapraw decyduje przede wszystkim rodzaj stosowanego superplastyfikatora, a wpływ zawartości C_3A i zmian temperatury ma w stosunku do niego drugorzędne znaczenie. Wartość h zapraw z superplastyfikatorem SNF2 jest zawsze najniższa w temperaturze 10°C, a najwyższa w temperaturze 20°C (przy 2% i 7% C_3A) lub 30°C (przy 12% C_3A w cemencie). Zawartość C_3A wpływa również na charakter i zakres zmian wartości h zapraw z SNF2 w czasie. Przy 2% zawartości C_3A w cemencie h tych zapraw, niezależnie od temperatury, wzrasta w czasie, a największe tempo tego wzrostu zachodzi w 10°C.



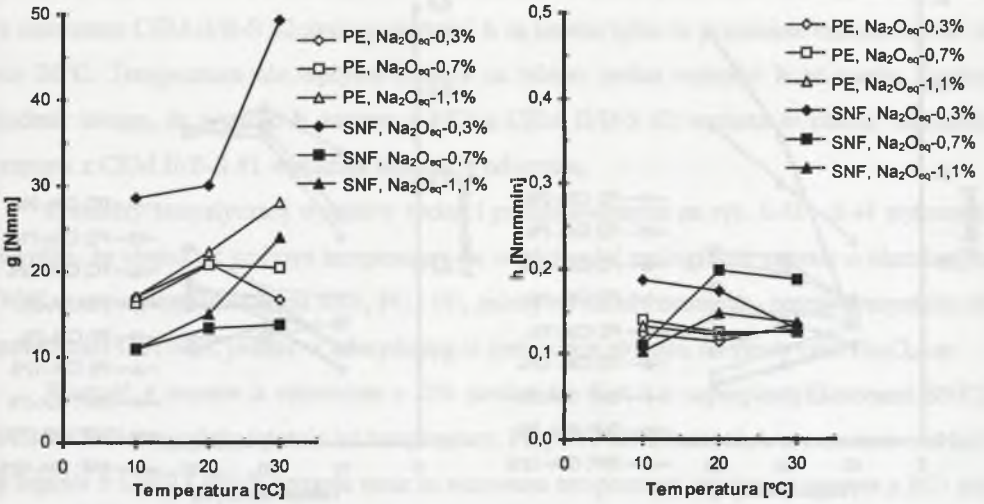
Rys. 6.43. Wpływ temperatury na g i h zapraw z cementami CEM I o różnej zawartości C_3A i dodatkiem superplastyfikatorów PC, PE, SNF (PC1, PE1/b, SNF2 wg tabl. 6.1) (SP - 2%; W/C-0,55 (SNF) lub W/C-0,45 (PC, PE); cement - $Na_2O_{eq} = 0,7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$; metodyka badania wg 6.17)

Fig. 6.43. Influence of temperature on g and h of mortars with CEM I cements of different C_3A content containing PC, PE, SNF superplasticizers (PC1, PE1/b, SNF2 acc. Table 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) or W/C - 0,45 (PC, PE); cement - $Na_2O_{eq} = 0,7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$, testing method according Table 6.17)



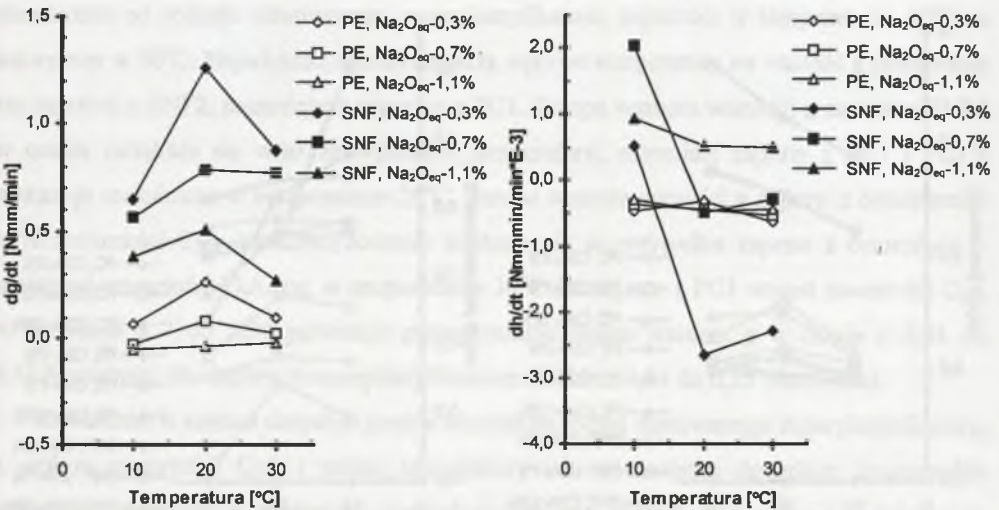
Rys. 6.44. Wpływ temperatury na tempo zmian g i h w czasie zapraw z cementami CEM I o różnej zawartości C_3A i dodatkiem superplastyfikatorów PC, PE, SNF (PC1, PE1, SNF2 wg tabl. 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) lub W/C - 0,45 (PC, PE); cement - $Na_2O_{eq} = 0,7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$; metodyka badania wg tablicy 6.17)

Fig. 6.44. Influence of temperature on rate of changes in time of g and h of mortars with CEM I cements of different C_3A content containing PC, PE, SNF superplasticizers (PC1, PE1, SNF2 acc. Table 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) or W/C - 0,45 (PC, PE); cement - $Na_2O_{eq} = 0,7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$; testing method according Table 6.17)



Rys. 6.45. Wpływ temperatury na g i h zapraw z cementami CEM I o różnej zawartości Na_2O_{eq} i dodatkiem superplastyfikatorów PE, SNF (PE1/b, SNF2 wg tabl. 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) lub W/C - 0,45 (PE); cement - $C_3A = 7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} = 370m^2/kg$; metodyka badania wg tablicy 6.17

Fig. 6.45. Influence of temperature on g and h of mortars with CEM I cements of different Na_2O_{eq} content containing PE, SNF superplasticizers (PE1/b, SNF2 acc. Table 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) or W/C - 0,45 (PE); cement - $C_3A = 7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} = 370m^2/kg$; testing method according Table 6.17



Rys. 6.46. Wpływ temperatury na tempo zmian g i h w czasie zapraw z cementami CEM I o różnej zawartości Na_2O_{eq} i dodatkiem superplastyfikatorów PE, SNF (PE1/b, SNF2 wg tabl. 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) lub W/C - 0,45 (PE); cement - $C_3A = 7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} = 370m^2/kg$; metodyka badania wg tablicy 6.17

Fig. 6.46. Influence of temperature on rate of changes in time of g and h of mortars with CEM I cements of different Na_2O_{eq} content containing PE, SNF superplasticizers (PE1/b, SNF2 acc. Table 6.1) (SP - 2%; W/C - 0,55 (SNF) or W/C - 0,45 (PE); cement - $C_3A = 7\%$, $SO_3 = 3\%$; $S_{wt} = 370m^2/kg$; testing method according Table 6.17

W przypadku stosowania cementów o większej zawartości C_3A wartość h zapraw z SNF2 w temperaturze $10^\circ C$ wzrasta w czasie, w temperaturze $20^\circ C$ nie zmienia się lub nieznacznie maleje (dla zapraw z cementami o 12% C_3A), natomiast w temperaturze $30^\circ C$ maleje. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE1/b i z cementami o 2 i 7% zawartości C_3A wzrost temperatury powoduje wzrost wartości h , szczególnie wyraźny przy niższej zawartości C_3A . Przy 12% zawartości C_3A w cemencie wartość h zapraw z PE1/b spada ze wzrostem temperatury. Temperatura i zawartość C_3A w cemencie nie wpływają natomiast istotnie na tempo zmian wartości h w czasie tych zapraw. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PC1 wartość h jest najniższa w temperaturze $10^\circ C$. W tej temperaturze wartość h wyraźnie zależy od ilości C_3A i jest tym niższa, im mniejsza jest jego zawartość w cemencie. Wzrost temperatury do $20^\circ C$ powoduje wzrost wartości h , szczególnie znaczący dla zapraw z cementami o 2 i 7% zawartości C_3A , przy czym w tej temperaturze zawartość C_3A nie wpływa istotnie na wartość h . Dalszy wzrost temperatury do $30^\circ C$ powoduje spadek wartości h zapraw z cementami o 7 i 12% C_3A , nie zmieniając wartości h zapraw z 2% C_3A .

Charakter wpływu temperatury na parametry reologiczne zapraw z superplastyfikatorami SNF2 i PC1 zależy w mniejszym stopniu od zawartości Na_2O_{eq} w cemencie niż od zawartości C_3A . Wpływ interakcji temperatury i zawartości Na_2O_{eq} w cemencie jest przy tym istotny głównie w przypadku stosowania superplastyfikatora SNF w przypadku superplastyfikatora PC ujawnia się on tylko w podwyższonych temperaturach. W przypadku zapraw z superplastyfikatorem SNF2 i z cementami o zawartości 0,3 i 1,1% Na_2O_{eq} wzrost temperatury od $20^\circ C$ do $30^\circ C$ powoduje gwałtowny wzrost wartości g . Wzrost temperatury nie wpływa natomiast na wartość g zapraw z cementem o zawartości 0,7% Na_2O_{eq} . Wzrost temperatury pogłębia więc ekstremalny charakter wpływu zawartości alkaliów na wartość g . Spadek temperatury z $20^\circ C$ na $10^\circ C$ powoduje natomiast zanik negatywnego wpływu zwiększonej zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na wartość g zapraw z SNF2. Wartość g zapraw z cementami o zawartości 0,7 i 1,1% Na_2O_{eq} w temperaturze $10^\circ C$ jest taka sama. W temperaturze $10^\circ C$ utrzymuje się jednak niekorzystny wpływ niskiej zawartości Na_2O_{eq} na wartość g . Tempo wzrostu wartości g w czasie zapraw z SNF2 rośnie wraz ze spadkiem zawartości Na_2O_{eq} w cemencie i jest, niezależnie od tej ilości, największe w temperaturze $20^\circ C$. Obniżenie lub wzrost temperatury zmniejsza tempo zmian wartości g , przy czym przy 0,3 i 0,7% zawartości Na_2O_{eq} minimalne tempo wzrostu wartości g zachodzi w temperaturze $10^\circ C$, a przy 1,1% zawartości Na_2O_{eq} w temperaturze $30^\circ C$.

Wartość h zapraw z SNF2 i z cementem o 0,3% zawartości Na_2O_{eq} w temperaturze $10^\circ C$ jest znacząco większa niż zapraw z cementami o 0,7 i 1,1% zawartości Na_2O_{eq} . Wzrost

temperatury w przypadku zapraw z cementem o 0,3% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ powoduje spadek wartości h , natomiast w przypadku zapraw z 0,7 i 1,1% zawartością $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ powoduje początkowo wzrost wartości h do maksimum (w 20°C), a następnie nieznaczny jej spadek. W temperaturze 10°C wartość h zapraw wzrasta z upływem czasu, a tempo tego wzrostu jest najmniejsze dla zapraw z cementem o 0,3% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. W wyższych temperaturach wartość h maleje z upływem czasu, a tempo tego spadku jest również największe dla zapraw z cementami o 0,3% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$.

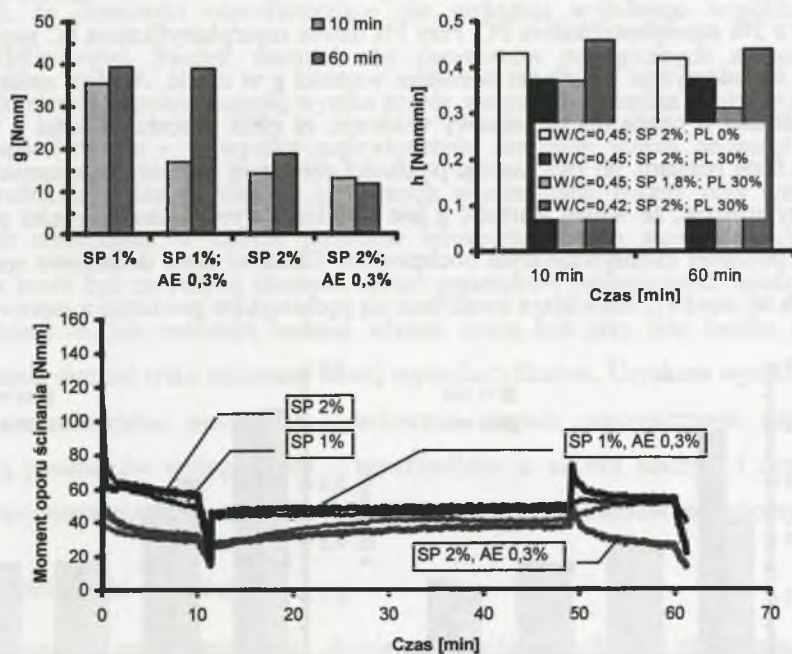
W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PC1 wzrost temperatury od 10°C do 20°C powoduje wzrost wartości g niezależnie od zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie. Charakter zmian wartości g przy dalszym wzroście temperatury zależy jednak od zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie. Przy 0,3% zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ wzrost temperatury od 20 do 30°C powoduje spadek wartości g , przy 0,7% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ wartość g nie zmienia się, natomiast przy 1,1% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ wzrasta. Charakter i zakres zmian wartości h zapraw z superplastyfikatorem PC1 pod wpływem temperatury nie zależą od zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie. Zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ nie wpływa również na tempo zmian wartości g i h w czasie tych zapraw w różnych temperaturach.

Podsumowując, charakter i intensywność wpływu temperatury na parametry reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami zależą od rodzaju i dawki superplastyfikatora, wskaźnika W/C oraz rodzaju i składu chemicznego i mineralnego cementu i mogą, zależnie od tych czynników i ich interakcji, zmieniać się bardzo istotnie. W konsekwencji rozpoznanie i uwzględnienie wpływu zmian temperatury stanowi bardzo istotny element kształtowania betonów nowych generacji. Generalnie intensywność wpływu temperatury wzrasta wraz ze spadkiem W/C, spadkiem dawki superplastyfikatora i wzrostem reaktywności cementu. Mieszanki z superplastyfikatorami PE i PC charakteryzują się mniejszymi od mieszanek z superplastyfikatorami SNF zmianami wartości g pod wpływem temperatury, przy jednocześnie znacząco większych zmianach wartości h . Mechanizm fizyczny wpływu temperatury na właściwości reologiczne mieszanki szerzej omówiono w rozdziale 6.8.

6.7. WPŁYW INNYCH DOMIESZEK CHEMICZNYCH I DODATKÓW MINERALNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MIESZANEK Z SUPERPLASTYFIKATORAMI

Dodatki mineralne i domieszki chemiczne odgrywają bardzo ważną rolę w technologii betonu. Domieszki napowietrzające i opóźniające, pył krzemionkowy czy popioły lotne są, obok superplastyfikatorów, zasadniczymi składnikami betonów wysokowartościowych i samozagęszczalnych. Ich stosowanie pozwala na korzystne modyfikowanie właściwości mieszanki betonowej i/lub betonu oraz uzyskanie znaczących korzyści ekonomicznych. Bez

względem jednak na podstawowy cel stosowania tych domieszek i dodatków ich obecność zwykle istotnie wpływa na właściwości reologiczne mieszanki i jej urabialność. Dotychczasowy dorobek badawczy w zakresie wpływu tych dodatków i domieszek na właściwości reologiczne mieszanek betonowych nie jest duży, a jego przegląd wraz z podsumowaniem i sformułowaniem pewnych ogólnych zależności został przedstawiony w [152]. Badania te dotyczą jednak osobno określanych wpływów poszczególnych dodatków i domieszek, natomiast w przypadku ich stosowania razem z superplastyfikatorami zachodzące pomiędzy nimi współdziałania mogą być znacząco bardziej złożone. Skuteczne kształtowanie urabialności superplastyfikatorami wymaga uwzględnienia wpływu innych dodatków i domieszek stosowanych do betonu tak na efekty ich działania, jak i na właściwości reologiczne mieszanki. W niniejszym rozdziale przedstawiono wpływ współdziałania różnych superplastyfikatorów z najczęściej stosowanymi domieszkami i dodatkami do betonu na charakter i zakres zmian parametrów reologicznych mieszanek.

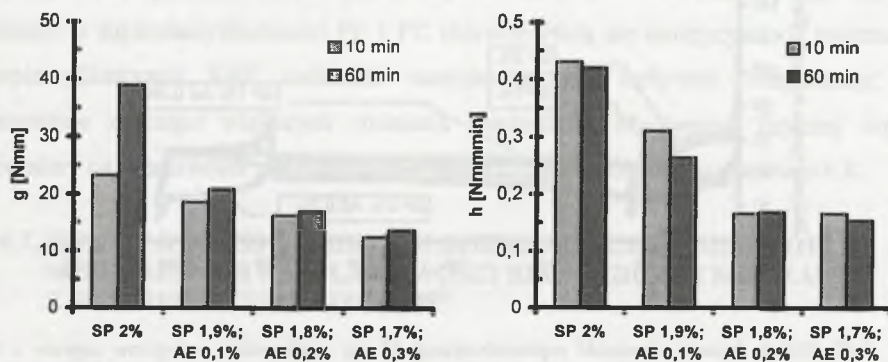


Rys. 6.47. Wpływ dodania domieszki napowietrzającej AE na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorem PC (PC1 wg tabl. 6.1; W/C = 0,45; cement C_3A - 7%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wt} - $370m^2/kg$; metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.47. Influence of air entraining agent AE addition on rheological properties of mortars containing PC superplasticizer (PC1 acc. table 6.1; W/C = 0,45; cement C_3A - 7%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wt} - $370m^2/kg$; testing method acc. table 6.8)

6.7.1. Domieszki napowietrzające

Domieszki napowietrzające stosowane są w celu zwiększenia mrozoodporności betonu, a szczególnie ich cechy i wpływ na właściwości betonu przedstawiono w [2, 104, 122]. Napowietrzenie mieszanki betonowej wpływa również silnie na jej właściwości reologiczne. Na rys. 6.47 przedstawiono wpływ domieszki napowietrzającej na parametry reologiczne zapraw z 1 i 2% dodatkiem superplastyfikatora PC. Dodanie domieszki napowietrzającej obniża oba parametry reologiczne zapraw, co pozostaje w zgodności z badaniami [45, 46, 159] wykonanymi dla mieszanek betonowych bez dodatku superplastyfikatora. W przypadku zaprawy z 1% superplastyfikatora PC1, o stosunkowo wysokim g i jednocześnie niskim h , dodanie domieszki napowietrzającej obniża przede wszystkim wartość g , natomiast w przypadku zaprawy z 2% superplastyfikatora, o relatywnie wysokiej wartości h , dodanie domieszki napowietrzającej obniża przede wszystkim wartość h . Stosowanie domieszki napowietrzającej nie wpływa istotnie na tempo zmian parametrów reologicznych w czasie zaprawy z 2% superplastyfikatora PC. Przy 1% dawce superplastyfikatora PC napowietrzona zaprawa charakteryzuje się silnym wzrostem wartości g w czasie. Analiza zmian momentu oporu ścinania w czasie dla tej zaprawy wskazuje, że efekt wzrostu wartości g wystąpił w ostatniej fazie pomiaru, po zwiększeniu prędkości obrotowej naczynia pomiarowego. Można więc przypuszczać, że wzrost wartości g jest wynikiem wyprowadzenia części powietrza z zaprawy poddanej intensywniejszym obciążeniom. Efektowi temu dodatkowo sprzyja niska wartość h tej zaprawy, ułatwiająca uwalnianie się pęcherzyków powietrza z zaprawy [153].



Rys. 6.48. Wpływ ilości domieszki napowietrzającej AE na g i h zapraw z superplastyfikatorem PE (PE3 wg tabl. 6.1; W/C = 0,45; cement C₃A - 12%; Na₂O_{eq} - 0,7; SO₃ - 3%; S_{wl} - 370m²/kg; metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.48. Influence of air entraining agent AE addition on g and h of mortars containing PE superplasticizer (PE3 acc. table 6.1; W/C = 0,45; cement C₃A - 12%; Na₂O_{eq} - 0,7; SO₃ - 3%; S_{wl} - 370m²/kg; testing method acc. table 6.8)

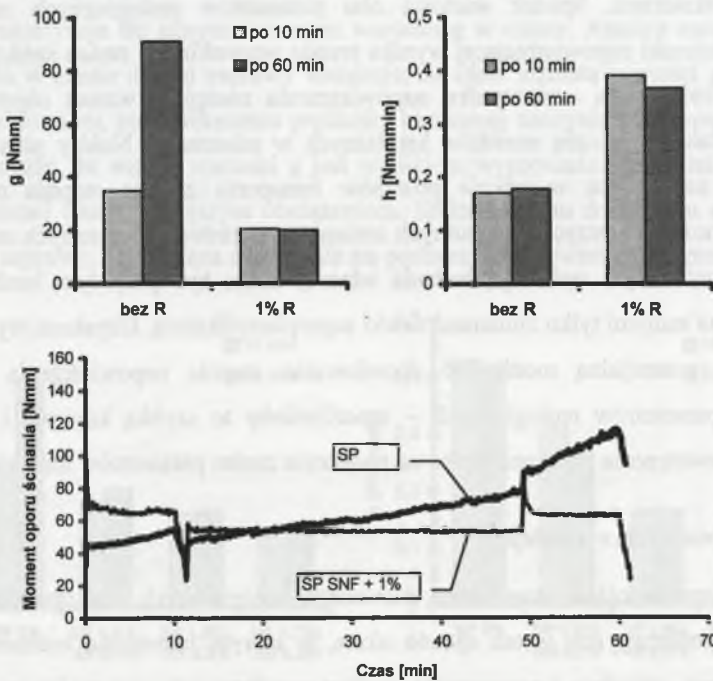
Ponieważ efekt napowietrzenia znacząco obniża wartości g i h zapraw, możliwe, a w świetle wymagań procedury kształtowania urabialności nawet konieczne, jest zmniejszenie dawki superplastyfikatora. Należy zwrócić przy tym uwagę, że przy niskich wartościach obu parametrów reologicznych zwiększa się znacząco ryzyko wystąpienia segregacji. Na rys. 6.48 przedstawiono wpływ zamiany części superplastyfikatora PE w proporcji 1:1 domieszką napowietrzającą. Wprowadzenie do zaprawy 0,1% i 0,2% domieszki napowietrzającej pomimo odpowiednio zmniejszonej dawki superplastyfikatora nadal powoduje redukcję jej wartości g i h . Dalsze zwiększanie dawki domieszki napowietrzającej obniża tylko wartość g nie wpływając już istotnie na wielkość h zaprawy. Parametry reologiczne badanych zapraw z domieszką napowietrzającą nie zmieniają się w czasie, co pośrednio może również świadczyć o stabilności efektu napowietrzenia.

Przedstawione powyżej zależności stanowią tylko zasygnalizowanie złożonego problemu kształtowania urabialności napowietrzanych mieszanek. Na ich podstawie można jednak stwierdzić, że domieszki napowietrzające nie wykazują wyraźnego współdziałania z superplastyfikatorami. Spadek wartości obu parametrów reologicznych zachodzący po dodaniu domieszki napowietrzającej wynika przede wszystkim ze zmian struktury mieszanki po jej napowietrzeniu - w wyniku napowietrzenia następuje wzrost objętości pozornej zaczynu redukujący liczbę mostków kapilarnych w mieszaneczce. Należy przy tym zwrócić uwagę, że następująca w trakcie procesów transportu zmiana stopnia napowietrzenia mieszanki może być przyczyną istotnych zmian parametrów reologicznych mieszanki (rys. 6.82). Zmiany te, jak wskazują badania własne, mogą być przy tym bardzo trudne do skorygowania samymi tylko zmianami dawki superplastyfikatora. Uzyskane wyniki wskazują również na potencjalną możliwość skorelowania stopnia napowietrzenia mieszanki z wielkością parametrów reologicznych – umożliwiłoby to szybką kontrolę i ocenę zmian stopnia napowietrzenia mieszanki tylko na podstawie zmian parametrów reologicznych.

6.7.2. Domieszki opóźniające

Podstawowym celem stosowania domieszek opóźniających jest opóźnienie wiązania cementu. Przedłużają one w ten sposób okres, w którym mieszanka betonowa może być transportowana, układana i zagęszczana, co jest przydatne np. przy wykonywaniu robót w wysokich temperaturach. Domieszki opóźniające wykorzystywane są także przy betonowaniu konstrukcji masywnych oraz wykonywaniu betonów architektonicznych. Ich mechanizm działania jest jednak słabo rozpoznany, a przy stosowaniu zaleca się daleką idącą ostrożność. Szczegółowo domieszki opóźniające opisano w [104, 122].

Domieszki opóźniające wykazują zwykle działanie uplastyczniające, często też, w celu zredukowania zmian parametrów reologicznych w czasie, są stosowane razem z superplastyfikatorami SNF i SMF [122]. Wpływ dodania domieszki opóźniającej na właściwości reologiczne zaprawy z cementem o dużej zawartości C_3A i superplastyfikatorem SNF przedstawiono na rys. 6.49. Dodanie domieszki opóźniającej w tym przypadku skutecznie redukuje zmiany parametrów reologicznych zaprawy w czasie, równocześnie zmieniając jednak znacząco jej właściwości reologiczne. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania wartość g zaprawy z domieszką opóźniająca w stosunku do zaprawy bez tej domieszki zmalała, natomiast wartość h wzrosła. W efekcie moment oporu ścinania zaprawy z domieszką opóźniająca jest początkowo wyraźnie większy niż zaprawy bez tej domieszki. Tak znacząca zmiana właściwości reologicznych mieszanki może istotnie wpływać na urabialność. Wskazuje to na konieczność starannego wyboru tak rodzaju, jak i dawki domieszki opóźniającej nie tylko ze względu na podstawowy efekt jej stosowania, ale również ze względu na jej wpływ na reologię mieszanki.



Rys. 6.49. Wpływ domieszki opóźniającej R na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorem SNF (2% SNF3 wg tabl. 6.1; $W/C = 0,55$; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wt} - 370 m^2/kg ; metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.49. Influence of retarder R on rheological properties of mortar containing SNF superplasticizer (2% SNF3 acc. Table 6.1; $W/C = 0,55$; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wt} - 370 m^2/kg ; testing method acc. Table 6.8)

Stosowanie domieszek opóźniających w szczególnych przypadkach może powodować efekty przeciwne do oczekiwanych. W pracach [122, 152] zrelacjonowano przypadki szybkiej utraty urabialności, a nawet błyskawicznego wiązania, po dodaniu domieszki opóźniającej. W badaniach własnych autor również spotkał się z podobnymi efektami. W przypadku zapraw z cementami o zawartości 12% C_3A i superplastyfikatorem PE3 dodanie niewielkiej ilości opóźniacza R powodowało gwałtowny zwiększenie tempa wzrostu wartości g w czasie, a większe dawki opóźniacza powodowały błyskawiczne wiązanie cementu już w trakcie procesu mieszania. Wyjaśnienie powyższych efektów wymaga przeprowadzenia szczegółowych badań, jednak zapewne związane są one z interakcją chemiczną opóźniacza i badanego superplastyfikatora PE, obniżającą efektywność ich działania i/lub powodującą zakłócenia procesu rozpuszczania siarczanów.

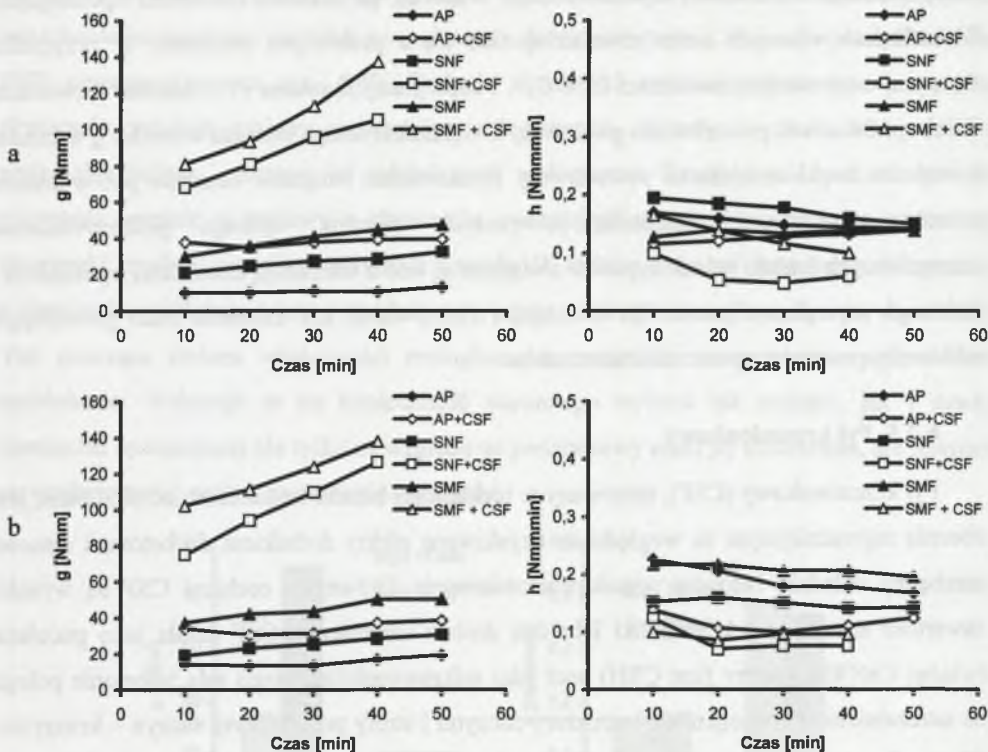
6.7.3. Pył krzemionkowy

Pył krzemionkowy (CSF), stosowany w technologii betonu stosunkowo od niedawna, jest obecnie najważniejszym ze względu na uzyskiwane efekty dodatkiem do betonu i stanowi niezbędny składnik betonów wysokowartościowych. Głównymi cechami CSF są wysoka zawartość amorficznej krzemionki i bardzo drobne uziarnienie. CSF działa jako pucolana (wiążąc $Ca(OH)_2$ tworzy fazę CSH) oraz jako mikrowypełniacz. Jego rola w betonie polega na uszczelnieniu i homogenizacji struktury zaczynu i strefy przejściowej zaczyn – kruszywo. W wyniku tego znaczącej poprawie ulegają tak wytrzymałość, jak i trwałość betonu. Szczegółowo właściwości CSF i jego wpływ na właściwości betonu przedstawiono w [1, 2, 25, 84, 104, 122].

Ze względu na dużą powierzchnię właściwą CSF bardzo istotnie wpływa na właściwości reologiczne mieszanek betonowych. Problem ten potęguje fakt, że CSF z zasady stosowany jest do mieszanek o niskim wskaźniku W/C. Stąd też jego wpływ na zmiany parametrów reologicznych mieszanek stanowi przedmiot wielu badań, np. [36, 39, 45, 46, 49, 121]. Szeroki przegląd badań wpływu CSF na reologię mieszanek betonów wysokiej wytrzymałości przedstawiono w [152].

Na rys. 6.50 przedstawiono typowy wpływ dodania CSF jako zamiennika cementu na właściwości reologiczne zapraw z różnymi superplastyfikatorami. Dodanie CSF powoduje wzrost wartości g i tempa wzrostu wartości g zapraw w czasie, niezależnie od rodzaju superplastyfikatora i rodzaju cementu, szczególnie jednak znaczący w przypadku zapraw z superplastyfikatorem SNF i SMF. Charakter zmian wartości g wskazuje jednak, że nie jest to efekt interakcji CSF z superplastyfikatorami. Przyspieszony wzrost wartości g przy dużych jej

Cement	Skład chemiczny i mineralogiczny cementów CEM I 42,5 - składniki [%]											Pow. wł. [cm ² /g]
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O _{eq}	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
A	19,29	64,06	5,69	2,82	1,37	0,83	2,77	64,07	6,96	10,31	8,57	3617
B	22,55	64,30	4,39	2,98	1,02	0,65	2,52	49,49	27,31	6,60	9,06	3559

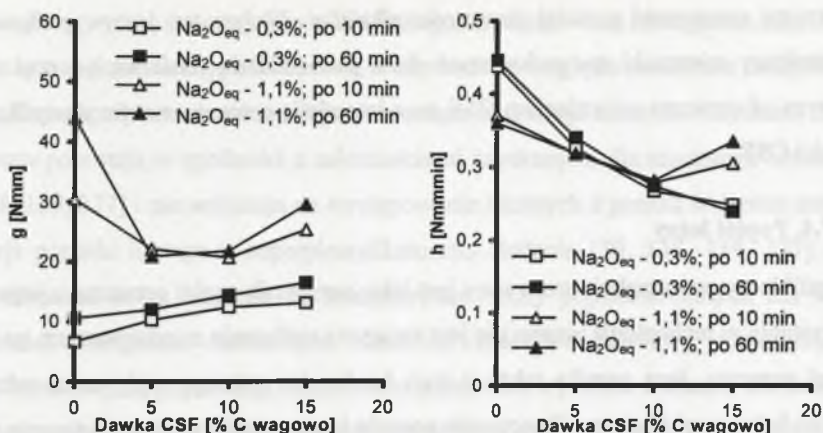


Rys. 6.50. Wpływ zamiany części cementu pyłem krzemionkowym CSF na g i h zapraw z superplastyfikatorami SMF, SNF i PC, a - zaprawy z cementem CEM I 42,5 typu A; b - zaprawy z cementem CEM I 42,5 typu B (SMF1, SNF1 i PC1 wg tabl. 6.1; W/C = 0,53; CSF = 10%; metoda badania wg tabl. 6.3)

Fig. 6.50. Influence of condensed silica fume CSF as cement partial replacement on g and h of mortars containing SMF, SNF and PC superplasticizers, a - mortars with A type CEM I 42,5; b - mortars with B type CEM I 42,5. (SMF1, SNF1, PC1 acc. table 6.1; W/C = 0,53; CSF = 10%; testing method acc. Table 6.3)

wielkościach tłumaczy się natomiast dobrze zmianami stanu struktury zaprawy i wpływem zjawisk kapilarnych [154]. Wartość h zapraw w wyniku dodania CSF maleje. Zakres spadku wartości h zależy od wartości h zaprawy bez CSF – im jest ona większa, tym większy jest stopień jej redukcji w wyniku dodania CSF.

Odmienny wpływ CSF na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorami PE pokazują zależności przedstawione na rys. 6.51. Zastąpienie 5% cementu CSF w przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE i z cementem o 1,1% zawartości Na₂O_{eq} powoduje silny spadek wartości obu parametrów reologicznych. Dalsze zwiększanie ilości CSF w zaprawie nie zmniejsza już wartości g , natomiast powoduje dalszy spadek wartości h . Przy 15% ilości



Rys. 6.51. Wpływ zamiany części cementu pyłem krzemionkowym CSF na g i h zapraw z superplastyfikatorem PE (3% PE3 wg tabl. 6.1; $W/C = 0,45$; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 1,1 lub 0,3%; SO_3 - 3%; S_{w1} - $370m^2/kg$; metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.51. Influence of condensed silica fume CSF as cement partial replacement on g and h of mortars with PE superplasticizer (3% PE3 acc. Table 6.1; $W/C = 0,45$; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 1,1 or 0,3%; SO_3 - 3%; S_{w1} - $370m^2/kg$; testing method acc. Table 6.8)

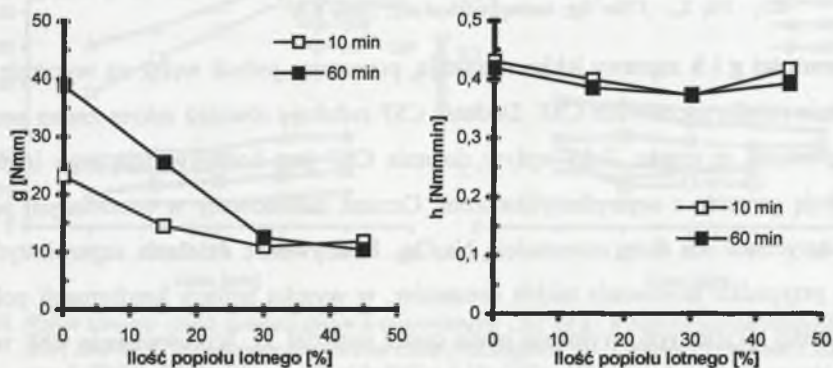
CSF wartości g i h zaprawy lekko wzrastają, pozostając jednak wciąż na wyraźnie niższym poziomie niż dla zapraw bez CSF. Dodanie CSF redukuje również zakres zmian parametrów reologicznych w czasie. Taki wpływ dodania CSF jest konsekwencją jego ingerencji w interakcję cementu z superplastyfikatorem. Cement zastosowany w omawianym przypadku charakteryzował się dużą zawartością Na_2O_{eq} . Efektywność działania superplastyfikatorów PE w przypadku stosowania takich cementów, w wyniku zmiany konformacji polimeru w środowisku alkalicznym, wyraźnie spada (patrz rozdział 3). Wprowadzenie CSF w miejsce części cementu obniża stopień alkaliczności zaczynu, zwiększając efektywność działania superplastyfikatora PE w stopniu pozwalającym na częściowe lub, jak w omawianym przypadku, całkowite zniwelowanie niekorzystnych efektów dodania CSF. Wyniki badania zapraw z cementem o takiej samej zawartości C_3A , lecz o mniejszej zawartości alkaliów, przedstawione na rys. 6.51 potwierdzają powyższą interpretację. Niska zawartość Na_2O_{eq} w cemencie sprzyja efektywnemu działaniu superplastyfikatora PE, a wprowadzenie CSF nie wpływa już istotnie na, i tak dobrą, interakcję cementu z superplastyfikatorem. W konsekwencji wprowadzenie CSF powoduje spodziewany wzrost wartości g i spadek wartości h . Podobne zależności uzyskano również dla zapraw z superplastyfikatorem PC, natomiast stosowanie CSF nie wpływa na efektywność działania superplastyfikatorów SNF.

Przedstawione zależności stanowią dobry przykład na to, jak złożony i trudny do przewidzenia może być wpływ CSF na właściwości reologiczne mieszanek cementowych, szczególnie gdy jest on stosowany razem z superplastyfikatorami nowych generacji i wysoko

reaktywnymi cementami o dużej zawartości alkaliów. Wpływ ten jest wypadkową zmian stanu struktury mieszanki spowodowanych dużą powierzchnią właściwą i o rząd wielkości mniejszym od cementu uziarnieniem CSF oraz interakcją cementu z superplastyfikatorem w obecności CSF.

6.7.4. Popiół lotny

Popiół lotny powszechnie stosowany jest jako zamiennik części cementu, a jego szerokie wykorzystanie w technologii betonu nie jest związane wyłącznie z traktowaniem go jako tani substytut cementu, lecz wynika także z jego bardzo korzystnego wpływu na właściwości mieszanki betonowej i betonu. Stosowanie popiołu lotnego opóźnia czasy wiązania cementu, obniża ciepło hydratacji, a przede wszystkim dzięki pewnej aktywności pucolanowej i drobnemu uziarnieniu znacząco poprawia trwałość betonu. Właściwości i efekty stosowania popiołów lotnych do betonu omówiono szczegółowo w [44, 104, 122].

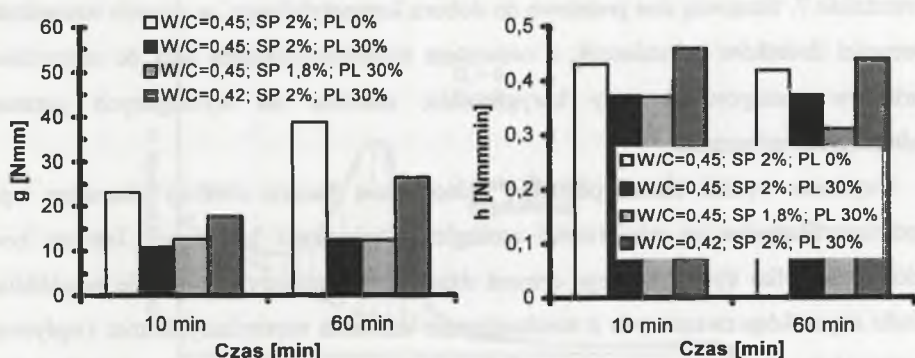


Rys. 6.52. Wpływ ilości popiołu lotnego PL na g i h zapraw z superplastyfikatorem PC (3% PC1 wg tabl. 6.1; PL jako zamiennik cementu; W/C = 0,45; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wi} - 370 m²/kg; metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.52. Influence of fly ash PL on g and h of mortars with PC superplasticizer (3% PC1 acc. Table 6.1; PL as cement replacement; W/C = 0,45; cement C_3A - 12%; Na_2O_{eq} - 0,7; SO_3 - 3%; S_{wi} - 370m²/kg; testing method acc. Table 6.8)

Wpływ ilości popiołu lotnego na właściwości reologiczne zapraw z superplastyfikatorem PC przedstawiono na rys. 6.52. Zastąpienie części cementu popiołem lotnym w ilości do 30% znacząco obniża wartość g , przy jednoczesnym braku istotnego wpływu na wartość h . Zastąpienie cementu popiołem lotnym ogranicza również tempo wzrostu wartości g w czasie - relatywnie wysokie tempo tego wzrostu dla zaprawy bez popiołu lotnego jest w wyniku 30% zastąpienia cementu popiołem redukowane praktycznie do zera. Popiół lotny nie wywiera przy tym istotnego wpływu na zmiany h w czasie. Zwiększenie ilości popiołu lotnego do 45% nie wpływa istotnie na wielkość parametrów reologicznych.

Korzystny wpływ stosowania popiołu lotnego na właściwości reologiczne zapraw wynika głównie ze zwiększenia objętości spoiwa w zaprawie ze względu na istotnie mniejszą gęstość popiołu lotnego niż cementu i zmniejszenie tempa hydratacji cementu. Uzyskane zależności dla zapraw pozostają w zgodności z zależnościami uzyskanymi dla mieszanek betonowych w [39, 138, 159, 177] i nie wskazują na występowanie istotnych z punktu widzenia urabialności interakcji popiołu lotnego z superplastyfikatorem. Badania [39, 138, 159, 177] pokazują jednak również, że ze względu na zróżnicowane cechy popiołów lotnych ich wpływ na właściwości reologiczne może mieć odmienny charakter ilościowy. Generalnie jednak popioły lotne zwykle poprawiają właściwości mieszanek z punktu widzenia ich urabialności. Korzystny wpływ popiołu lotnego na urabialność może pozwolić na jego wykorzystanie przy jej kształtowaniu. Na rys. 6.88 przedstawiono zmiany parametrów reologicznych zapraw z superplastyfikatorem PE w wyniku dodania popiołu lotnego przy jednoczesnym zmniejszeniu dawki superplastyfikatora lub wskaźnika W/C.



Rys. 6.53. Wpływ dawki superplastyfikatora PE3 (wg tabl. 6.1) i wskaźnika W/C na g i h zapraw z popiołem lotnym PL ($W/C = 0,45$; cement $C_3A - 12\%$; $Na_2O_{eq} - 0,7$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$, metoda badania wg tabl. 6.8)

Fig. 6.53. Influence of PE3 superplasticizer dosage (acc. Table 6.1) and W/C ratio on g and h of mortars containing fly ash PL ($W/C = 0,45$; cement $C_3A - 12\%$; $Na_2O_{eq} - 0,7$; $SO_3 - 3\%$; $S_{wt} - 370m^2/kg$; testing method acc. table 6.8)

W przypadku zapraw z superplastyfikatorem PE, podobnie jak w przypadku zapraw z superplastyfikatorem PC, zastąpienie części cementu popiołem lotnym powoduje znaczące obniżenie wartości g przy nieznacznych zmianach wartości h . Po zastosowaniu popiołu lotnego również zmiany g i h w czasie zapraw z tym superplastyfikatorem zostały znacząco zredukowane. Zmniejszenie dawki superplastyfikatora o 0,2% w zaprawach z popiołem lotnym nie wpływa istotnie na początkową wartość parametrów g i h . Obniżenie wskaźnika W/C do 0,42 zaprawy z popiołem lotnym powoduje wyraźny wzrost wartości g i h w stosunku do zaprawy o $W/C = 0,45$ z popiołem lotnym. Wartość g i tempo wzrostu wartości g

w czasie zaprawy o $W/C = 0,42$ są jednak wciąż mniejsze niż w przypadku zaprawy o $W/C = 0,45$ bez popiołu lotnego.

Przedstawione zależności dowodzą możliwości korygowania urabialności za pomocą zmian ilości popiołu lotnego. Istotne jest przy tym także, że stosowaniu popiołu lotnego, odmiennie niż stosowanie CSF, nie powoduje obniżenia wartości h w stopniu utrudniającym wykonanie betonów wysokowartościowych i samozagęszczalnych.

6.8. Dyskusja i podsumowanie

Przedstawione w tym rozdziale badania własne wykonane zostały reometrycznym testem urabialności, z wykorzystaniem zapraw normowych w ściśle określonych układach zmiennych i stałych czynników efektywności superplastyfikatora. Pozwalają one na opracowanie ogólnych zależności wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki betonowej w różnych warunkach technologicznych - zależności te przedstawiono w rozdziale 7. Stanowią one podstawę do doboru kompatybilnego, w danych warunkach i w obecności dodatków i domieszek, z cementem superplastyfikatora oraz do sformułowania wariantów postępowania przy korygowaniu, zależnie od wymaganych parametrów reologicznych mieszanki.

Uzyskane wyniki badań pokazują jednocześnie bardzo złożony charakter wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Jest on bowiem efektem nie tylko dyspergującego cement działania superplastyfikatora, ale współdziałania układu czynników związanych z mechanizmem działania superplastyfikatora (wpływem na właściwości reologiczne zaczynu), stanem struktury mieszanki wyjściowej (wynikającym z właściwości składników i z jej składu) oraz metodami i warunkami realizacji procesu betonowania. W niniejszej pracy stan struktury wyjściowej mieszanki stanowił czynnik stały w badaniach, co pozwoliło na jednoznaczne określenie charakteru wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki betonowej, przy uwzględnieniu, w przeciwieństwie do badań na zaczynach, wpływu zjawisk kapilarnych wynikających ze zjawisk kapilarnych. Nie ulega jednak wątpliwości, że zmiany stanu struktury mieszanki wyjściowej mogą wpływać istotnie na charakter i wielkość wpływu superplastyfikatora na zmiany jej parametrów reologicznych. Dotyczy to szczególnie wpływu takich czynników efektywności superplastyfikatora, jak wskaźnik W/C , czas czy temperatura. Problem zmiany struktury mieszanki wynikający z dodania superplastyfikatora i jej wpływ na parametry reologiczne mieszanki stanowi przedmiot dalszych studiów i badań.

W oparciu o przedstawiony na rys. 6.54 efekt wpływu zjawisk kapilarnych na granicę płynięcia (wartość g) można, w fenomenologiczny sposób, dobrze wyjaśnić niektóre efekty działania superplastyfikatorów. Efekt ten, szczegółowo wyjaśniony w [152, 154], wskazuje, że zmiany granicy płynięcia (wartości g) mieszanki betonowej po dodaniu superplastyfikatora zależą istotnie od sumarycznych zmian spójności kapilarnej i tarcia wewnętrznego mieszanki wywołanych zmianami ilości wody wolnej w mieszanke.

Zmiany lepkości plastycznej (wartości h) mieszanki po dodaniu superplastyfikatora także są wynikiem zmian struktury mieszanki betonowej. Dotychczas jednak nie sformułowano zadowalającego opisu związków zmian struktury mieszanki i jej lepkości plastycznej (wartości h). Należy tu zwrócić uwagę, że na lepkość plastyczną mieszanki (wartość h) wpływają, obok zmian koncentracji ziaren fazy stałej przy zmieniającej się ilości wody wolnej, zmiany lepkości plastycznej zaczynu spowodowane obecnością w nim polimerów o rozbudowanej strukturze i odmienna w obecności superplastyfikatora wielkość kryształów hydratów.



Rys. 6.54. Wpływ zjawisk kapilarnych na wielkość granicy płynięcia mieszanki betonowej wg [154]
 Fig. 6.54. Effect of capillary phenomenon's on yield stress of fresh concrete according [154]

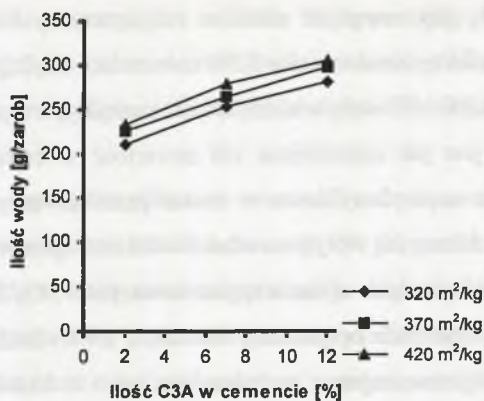
Dodanie superplastyfikatora do mieszanki betonowej o określonym składzie, a w związku z tym o określonym stanie struktury, powoduje jej upłynnienie. Upłynnienie to jest efektem rozpadu aglomeratów cementu i zwiększenia się objętości wody wolnej w mieszanke, która powoduje przepełnienie stosu okruszowego mieszanki betonowej i spadek jej oporu wewnętrznego. Ilość uwolnionej wody jest przy tym konsekwencją stopnia adsorpcji superplastyfikatora i zależy od jego rodzaju i dawki oraz rodzaju, składu i powierzchni właściwej cementu, sposobu dozowania superplastyfikatora i temperatury. Efekt upłynnienia na przykładzie zmian granicy płynięcia (wartości g) mieszanki ilustruje rys. 6.54. Pokazuje on, że superplastyfikator wywołuje największy efekt upłynnienia w strefie, w której dominującym składnikiem granicy płynięcia (wartości g) jest spójność kapilarna. W tej strefie

nawet niewielkie zmiany ilości wody wolnej powodują znaczące zmiany granicy płynięcia (wartości g). Strefa ta odpowiada mieszankom o wskaźniku wypełnienia jam kruszywa zaczynem $\varphi_{d/q}$ w przedziale 1,0 - 1,3, a więc typowym dla mieszanek betonów wysokowartościowych czy samozagęszczalnych.

Na podstawie rys. 6.54 można wyjaśnić różny efekt superplastyfikatora na zmniejszenie granicy płynięcia (wartość g) mieszanek o niskich i wysokich wskaźnikach W/C. Zakres zmian granicy płynięcia (wartości g) takich mieszanek wiąże się z ich spójnością kapilarną przed dodaniem superplastyfikatora. Mieszanki o wysokim wskaźniku W/C charakteryzują się dużą ilością wody wolnej w stosunku do ilości wody związanej fizycznie. Spójność kapilarna w takich mieszankach jest niska, niska też jest ich granica płynięcia (wartość g). Uwolnienie dodatkowej ilości wody przez superplastyfikator w niewielkim więc stopniu wpływa tak na spójność kapilarną, jak i na granicę płynięcia (wartość g). Przy zbyt dużej ilości uwolnionej wody, w wyniku zaniku spójności kapilarnej, może natomiast wystąpić utrata stabilności mieszanki i jej segregacja wewnętrzna. Mieszanki o niskim wskaźniku W/C, ze względu na małą ilość wody wolnej w stosunku do wody związanej fizycznie, charakteryzują się przed dodaniem superplastyfikatora dużą spójnością kapilarną i w konsekwencji wysoką granicą płynięcia (wartości g). W wyniku dodania superplastyfikatora do takich mieszanek uwolniona woda wywołuje, szczególnie w strefie gdzie spójność kapilarna wykazuje maksimum (rys. 6.54), gwałtowny spadek spójności kapilarnej i granicy płynięcia (wartości g). Ze względu na ograniczoną ilość wody, jaką można uwolnić w mieszankach betonowych o niskim wskaźniku W/C, po osiągnięciu pewnej dawki superplastyfikatora dalszy spadek granicy płynięcia (wartości g) nie będzie już możliwy. W przypadku mieszanek o niskim wskaźniku W/C efekt ten zmniejsza ryzyko wystąpienia segregacji. W ten sposób wyjaśnić można również fakt wyższej granicy płynięcia (wartości g) mieszanek o niższym wskaźniku W/C lub z cementem o większej wodożądności przy optymalnej dawce superplastyfikatora (rys. 6. 3, 6.6-6.11).

Wpływ rodzaju, składu i właściwości cementu na właściwości reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami związany jest z wodożądnością cementu oraz jego pojemnością adsorpcyjną. Od wodożądności cementu zależy proporcja ilości wody wolnej w mieszance do wody związanej fizycznie i chemicznie, pojemność adsorpcyjna stanowi o ilości wody uwolnionej przez superplastyfikator.

Spośród badanych czynników składu cementu największy wpływ na właściwości reologiczne zapraw bez i z dodatkiem superplastyfikatora ma zawartość C_3A w cemencie.



Rys. 6.55. Wpływ powierzchni właściwej cementu i ilości C_3A w cemencie na ilość wody niezbędną do uzyskania zaprawy normowej o stałej początkowej wartości g (25 ± 3 Nmm)

Fig. 6.55. Influence of cement specific surface and C_3A content in cement on indispensable water content for obtaining standard mortar with constant g value (25 ± 3 Nmm)

Wpływ zawartości C_3A ujawnia się bezpośrednio po zakończeniu mieszania, a jego intensywność zależy od powierzchni właściwej cementu i zawartości alkaliów rozpuszczalnych (wyrażonej w niniejszej pracy zawartością Na_2O_{eq} w cemencie). Należy zwrócić tu uwagę na to, że przedstawione zależności są zgodne z przedstawionymi na rys. 6.55 danymi określającymi ilość wody potrzebną do uzyskania określonej granicy płynięcia (wartości g) normowych zapraw cementowych, pośrednio określających wodożądność cementów. Znaczący wpływ zawartości C_3A w cemencie na właściwości reologiczne można dobrze wyjaśnić przebiegiem procesu hydratacji cementu w początkowym jego okresie. Jak wskazuje analiza tempa i przebiegu reakcji chemicznych dla poszczególnych składników cementu [76, 122], w reakcjach glinianów, które zachodzą w obecności siarczanów i alkaliów, zużywana jest znacznie większa ilość wody niż w reakcjach krzemianów. Tak więc wzrost zawartości C_3A w cemencie powoduje większe zużycie wody w reakcjach chemicznych, zmniejszenie ilości wody wolnej i w konsekwencji zwiększone zapotrzebowanie na wodę i konieczność stosowania większej dawki superplastyfikatora dla uzyskania odpowiedniego upłynnienia. Większa zawartość C_3A powoduje również zwiększoną adsorpcję superplastyfikatora. W związku z tym może być go za mało do adsorpcji na innych fazach mineralnych cementu, w wyniku czego ilość uwolnionej wody będzie mniejsza, a dyspersja cementu słabsza.

Właściwości reologiczne zapraw zależą również od **zawartości alkaliów** w cemencie. Ilość alkaliów w cemencie jest szczególnie istotna w przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF i SMF. Najlepsze efekty upłynnienia tymi superplastyfikatorami są

wg [70] uzyskiwane, gdy zawartość alkaliów rozpuszczalnych wynosi 0,5% w badaniach własnych najlepsze efekty uzyskano dla 0,7% zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w cemencie. W przypadku superplastyfikatorów PC i PE wpływ alkaliów jest mniejszy, a z punktu widzenia efektów ich działania pożądana jest jak najmniejsza ich zawartość w cemencie. Wpływ alkaliów na mechanizm działania superplastyfikatorów został przedstawiony szczegółowo w rozdziale 3.7.1, opisuje on też dobrze ich wpływ na właściwości reologiczne mieszanek.

W przyjętym w badaniach zakresie zmian **zawartości SO_3** 2,5 - 3,5%, który wg danych literaturowych [76] odpowiada optymalnej ich ilości, nie stwierdzono istotnego ich wpływu na właściwości reologiczne zapraw, zarówno bez, jak i z dodatkiem superplastyfikatorów. W przypadku cementów o innej od optymalnej ilości SO_3 ich wpływ na właściwości reologiczne zapraw i efekty działania superplastyfikatorów może być jednak znaczący.

Zwiększona **powierzchnia właściwa cementu** powoduje wzrost jego wodożądności i w konsekwencji wzrost ilości wody potrzebnej do uzyskania wymaganej konsystencji. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, że w badanym, typowym dla cementów stosowanych w praktyce, zakresie zmienności wpływ powierzchni właściwej na wodożądność cementu jest znacznie mniejszy niż wpływ ilości C_3A w cemencie. W badaniach stwierdzono, że pomimo zwiększonej wodożądności cementu w przedziale powierzchni od 320 do 370 m^2/kg zachodzi nieznaczny spadek granicy płynięcia (wartości g). Podobne, nieoczekiwane efekty są również relacjonowane w literaturze [76]. Mogą one być skutkiem napowietrzenia zaprawy, na które ma wpływ uziarnienie cementu, lub wynikać ze złożonych interakcji procesu hydratacji cementu i jego stopnia przemiału oraz zmian stanu struktury mieszanek. Zakres przeprowadzonych badań nie pozwala jednak na szerszą analizę tego efektu.

Ilość uwolnionej wody jest konsekwencją stopnia dyspersji aglomeratów cementu i zależy przede wszystkim od **rodzaju** stosowanego **superplastyfikatora**. Superplastyfikatory SMF i SNF, których mechanizm działania wiąże się z wytworzeniem sił elektrostatycznego odpychania, uwalniają wodę w znacznie mniejszym stopniu niż superplastyfikatory PC i PE, których mechanizm działania związany jest z efektem sterycznym powodującym powstanie sił odpychających. W przypadku superplastyfikatorów SMF i SNF ze względu na obecność grup jonowych $-\text{SO}_3$ konkurujących z jonami SO_4^{2-} efektywność ich działania silnie zależy od składu cementu. W przypadku superplastyfikatorów PC i PE efektywność ich działania jest związana przede wszystkim z masą i budową ich polimeru. Efektywność działania tych superplastyfikatorów wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej oraz stopnia złożoności struktury polimeru, a szczególnie długości łańcuchów bocznych. Superplastyfikatory PE i PC nie wykazują tak silnych interakcji z cementem, jak superplastyfikatory SNF i SMF, jednak

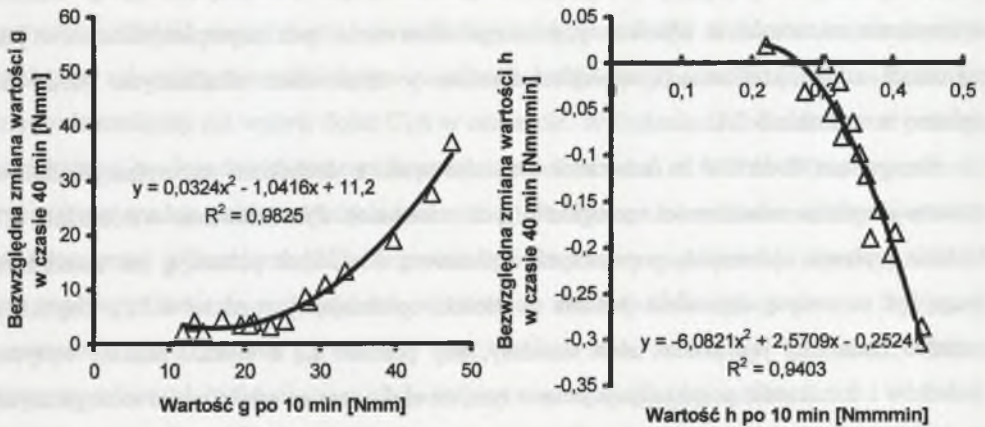
efektywność ich działania ze względu na silny wpływ środowiska alkalicznego na konformację polimeru może się zmieniać w relatywnie szerokim zakresie w zależności od rodzaju i składu cementu oraz obecności różnych dodatków mineralnych (patrz rozdziały 3.7.1, 6.3, 6.7).

Moment dozowania superplastyfikatora w stosunku do dozowania wody zarobowej istotnie wpływa na właściwości mieszanki betonowej. W przypadku superplastyfikatorów SNF i SMF dozowanie ich z wodą zarobową powoduje większą ich adsorpcję na C_3A i zwiększoną konkurencję grup $-SO_3^-$ z jonami siarczanowymi SO_4^{2-} (patrz rozdział 3.7.1). W konsekwencji uwolniona przez nie ilość wody jest mniejsza, a efekt upłynnienia słabszy. Opóźnione dozowanie ogranicza zarówno stopień adsorpcji superplastyfikatora, jak i konkurencję z jonami SO_4^{2-} , w efekcie czego ilość uwolnionej wody wzrasta, a upłynnienie mieszanki jest silniejsze i trwalsze w czasie. W przypadku superplastyfikatorów PE i PC najlepszy efekt uzyskuje się dozując te domieszki razem z wodą zarobową. Słabsze upłynnienie mieszanki w wyniku opóźnionego dozowania tych superplastyfikatorów jest wynikiem zmian konformacji superplastyfikatora w środowisku alkalicznym. Efekt ten opisano w rozdziale 3.7.1.

Stosowanie dodatków i domieszek do mieszanek z dodatkiem superplastyfikatorów znacząco zmienia właściwości reologiczne tych mieszanek. Przedstawione w rozdziale 6.7 badania wpływu wybranych, popularnych dodatków i domieszek pokazują, jak zasadnicze mogą być to zmiany (np. efekt dodania domieszki opóźniającej, rozdział 6.7.2). Uzyskany materiał badawczy jest jednak zbyt skromny, aby pokusić się o szerszą analizę wpływu dodatków i domieszek, pamiętając jeszcze o tym, że efekty zmian właściwości reologicznych są tak konsekwencją zmian struktury mieszanki (np. w przypadku domieszek napowietrzających i dodatków mineralnych), jak i możliwej interakcji układu cement - superplastyfikator - dodatki - domieszki (np. w przypadku domieszek opóźniających czy pyłu krzemionkowego).

Utrata urabialności związana jest przede wszystkim z postępem procesu hydratacji cementu, zakrywaniem zaadsorbowanych polimerów superplastyfikatora produktami hydratacji oraz z ilością niezaadsorbowanego superplastyfikatora w roztworze (patrz rozdział 3.7.1). Szybsze tempo hydratacji cementów o dużej zawartości C_3A i większym stopniu przemiału powoduje szybsze zużycie wody wolnej w mieszance i zakrywanie zaadsorbowanych cząstek superplastyfikatora, przyspieszając utratę urabialności. Większa ilość niezaadsorbowanego superplastyfikatora w roztworze powoduje podtrzymanie efektu upłynnienia, ponieważ adsorbuje on na produktach hydratacji zastępując na bieżąco zakryte

nimi, już nieaktywne polimery. Szereg zależności przedstawionych w niniejszym rozdziale dowodzi takiego mechanizmu utraty superplastyfikatora, wskazując jednak, że tempo zmian parametrów reologicznych mieszanek z dodatkiem superplastyfikatora zależy również od początkowego stopnia rozproszenia ziaren kruszywa. Zmniejszenie na skutek opisanych wyżej procesów ilości wody wolnej w mieszankach o małym stopniu rozproszenia kruszywa (z mniejszą dawką superplastyfikatora lub o niższym W/C) powoduje szybką odbudowę spójności kapilarnej i wzrost granicy płynięcia (wartości g). W mieszankach o większym stopniu rozproszenia proces utraty urabialności przebiega wolniej. Świadczą o tym zależności przedstawione na rys. 6.56, pokazujące silną korelację pomiędzy początkowymi wartościami granicy płynięcia i lepkości plastycznej (wartościami g i h) a ich zmianami w czasie dla zapraw o różnych wskaźnikach W/C i dawkach superplastyfikatora. Efekt ten w wielu przypadkach utrudnia prawidłową identyfikację wpływu superplastyfikatora.



Rys. 6.56. Korelacja pomiędzy granicą płynięcia i lepkością plastyczną (wartościami g i h) mieszanki po 10 min a wielkością zmian tych parametrów reologicznych w czasie 40 min

Fig. 6.56. Correlation between yield value and plastic viscosity (g and h values) after 10 min and magnitude of its changes with time

Dodanie superplastyfikatorów SMF i SNF przyspiesza tempo zmian parametrów reologicznych zapraw w czasie w stosunku do zapraw cementowych o takim samym W/C bez superplastyfikatora. Efekt ten należy wiązać z opisaną w rozdziale 3.7.1 interakcją superplastyfikatorów sulfonowanych z procesem hydratacji i ich wpływem na siłę jonową roztworu. W przypadku stosowania superplastyfikatorów nowej generacji obserwuje się natomiast silne spowolnienie tempa zmian parametrów reologicznych w czasie w stosunku do zapraw bez superplastyfikatora. Efekt ten, obserwowany szczególnie wyraźnie w przypadku stosowania cementów o niskiej zawartości C_3A , tłumaczy się przede wszystkim osłabieniem wpływu postępującej hydratacji cementu w wyniku dodania superplastyfikatora. Składają się

na to: spowolnienie procesu hydratacji cementu w wyniku adsorpcji superplastyfikatora w centrach aktywnych oraz efekt steryczny powodujący zwiększenie odległości pomiędzy zdyspergowanymi ziarnami cementu, co opóźnia formowanie się zwartej struktury produktów hydratacji (głównie ettringitu) i korzystnie zmienia ich morfologię (drobne kryształy zamiast dużych i długich igieł).

Wpływ zmian temperatury na parametry reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami stanowi efekt synergicznego współdziałania procesu adsorpcji superplastyfikatora, procesu hydratacji cementu, zmniejszenia ilości wody w mieszance przez odparowanie oraz wpływu temperatury na zjawiska kapilarne w mieszance. Adsorpcja superplastyfikatora wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co zwykle powoduje zwiększenie stopnia upłynnienia zaczynu cementowego. Z drugiej strony wzrost temperatury powoduje przyspieszenie procesu hydratacji cementu, czego konsekwencją jest zmniejszenie ilości wody wolnej w mieszance wynikające z wiązania jej w różnorodnych produktach hydratacji i osłabienie działania superplastyfikatora w wyniku szybszego zakrywania zaadsorbowanych jego polimerów przez produkty hydratacji (patrz rozdziały 3.7 i 6.6). Ze wzrostem temperatury zwiększa się odparowanie wody, a wzrost ciśnienia w pęcherzykach powietrza w mieszance powoduje wzrost spójności mieszanki. Wpływ tych efektów jest szczególnie istotny przy niższych stopniach wypełnienia kruszywa zaczynem i może potęgować zmiany właściwości reologicznych mieszanki wynikające ze zmian efektywności działania superplastyfikatorów.

W przypadku stosowania cementów o niskiej aktywności chemicznej (o małej zawartości C_3A lub z dodatkami mineralnymi) duża ilość superplastyfikatora pozostaje w roztworze i jest zużywana powoli. W takich przypadkach wpływ temperatury na właściwości reologiczne jest mniej intensywny, gdyż wzrost temperatury nie powoduje na tyle istotnego zwiększenia tempa procesu hydratacji, który przeważałoby zwiększoną adsorpcję superplastyfikatora. W efekcie granica płynięcia (wartość g) mieszanki jest niezależna od temperatury, a relatywnie niewielkie wahania lepkości plastycznej (wartości h) są konsekwencją zmian ilości wolnego superplastyfikatora w zaczynie i rodzaju powstałych produktów hydratacji. Przy wysokiej zawartości C_3A w cemencie tempo hydratacji w wyższych temperaturach zwykle przeważa nad efektem zwiększonej adsorpcji superplastyfikatora. W takich przypadkach jeśli ilość wolnego superplastyfikatora jest zbyt mała (przy za małej dawce superplastyfikatora), tempo zmian granicy płynięcia (wartości g) jest bardzo szybkie.

W zależności od aktywności cementu, mieszanki z określonym superplastyfikatorem wykazują maksimum granicy płynięcia (wartości g) w różnych przedziałach temperatur. Im

bardziej aktywny jest cement, tym to maksimum pojawia się w wyższych temperaturach. Na podstawie badań własnych i danych literaturowych można stwierdzić, że dla cementów o zawartości C_3A mniejszej od 6% maksimum to występuje w temperaturach 10 - 20°C, przy zawartości C_3A od 7 - 9% w temperaturach 15 - 25°C, a dla cementów o większej zawartości C_3A w temperaturach powyżej 25°C.

Mieszanki, do upłynnienia których zastosowano superplastyfikatory PC i PE, charakteryzują się zwykle niewielką podatnością na zmiany parametrów reologicznych w wyniku zmian temperatury. Analiza danych literaturowych i wyników badań własnych pokazuje, że efekt ten należy łączyć ze strukturą polimeru - im dłuższe łańcuchy boczne polimeru, tym efekt upłynnienia mniej zależy od zmian temperatury. Wiąże się to przede wszystkim z dużym zasięgiem działania sił odpychania wywołanych efektem sterycznym tworzonym przez takie superplastyfikatory i blokowaniem przez nie centrów aktywnych, co pomimo wyższych temperatur skutecznie zapobiega zużyciu superplastyfikatora w wyniku szybciej przebiegającego procesu hydratacji. Z drugiej jednak strony mieszanki takie charakteryzują się wysoką lepkością plastyczną (wartością h) w niskich temperaturach (prawdopodobnie na skutek pozostawiania większej ilości superplastyfikatora w roztworze) oraz nienaturalnie długimi czasami wiązania.

Na zakończenie należy podkreślić, że ze względu na różnorodność superplastyfikatorów, zmienność właściwości składników betonu, różnorodność składów betonów oraz różne metody i warunki wykonywania betonów określony w rozdziale 6 i 7 ogólny wpływ superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanki betonowej powinien być w praktyce doświadczalnie weryfikowany ilościowo. Miarodajnym sposobem wykonania badań sprawdzających jest reometryczny test urabialności. Należy również zwrócić uwagę na bardzo istotną ze względów technologicznych kwestię wpływu superplastyfikatorów na zmiany czasów wiązania. Zmiany te mogą być bardzo istotne, a ich charakter i zakres zależą od rodzaju i składu mineralogicznego cementu, rodzaju i dawki superplastyfikatora, obecności innych domieszek i dodatków mineralnych oraz temperatury mieszanki. Czasy wiązania przy stosowaniu superplastyfikatorów powinny być badane na zaprawach normowych zgodnie z PN EN 480-2:1999 i PN EN 934-2:1997.

7. ZALEŻNOŚCI OGÓLNE EFEKTÓW DZIAŁANIA SUPERPLASTYFIKATORÓW I WARUNKI EFEKTYWNEGO KSZTAŁTOWANIA NIMI URABIALNOŚCI

7.1. UWAGI OGÓLNE

Niniejszy rozdział opracowany został w oparciu o dokonany w rozdziale 3 przegląd badań dotyczących mechanizmu działania superplastyfikatorów oraz o przedstawione w rozdziale 6 rezultaty szerokich i systematycznych badań wpływu superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki w różnych warunkach technologicznych i obejmuje następujące zagadnienia:

- ❖ zasady doboru superplastyfikatora oraz składników mieszanki ze względu na reologiczną kompatybilność z superplastyfikatorem;
- ❖ ogólne zależności wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki i ich zmiany w czasie w układzie zmiennych czynników jego efektywności:
 - rodzaju, dawki i momentu dozowania superplastyfikatora;
 - rodzaju, składu i powierzchni właściwej cementu;
 - wskaźnika W/C;
 - obecności domieszek napowietrzających i opóźniających wiązanie cementu;
 - obecności pyłu krzemionkowego i popiołu lotnego;
 - temperatury.

Zależności ogólne wpływu superplastyfikatora na właściwości reologiczne mieszanki, dzięki szerokiemu i odpowiednio dobranemu zakresowi badań, na podstawie których zostały opracowane, znacząco ułatwiają proces kształtowania urabialności i ograniczają do minimum zakres badań koniecznych do reologicznej identyfikacji efektów działania superplastyfikatora. W wielu przypadkach zakres tych badań można ograniczyć tylko do badań właściwości reologicznych samej mieszanki, przyjmując superplastyfikator oraz ustalając warianty korygowania parametrów reologicznych mieszanki w oparciu o zależności ogólne. Kształtowanie urabialności sprowadza się wtedy do ustalenia koniecznej dawki superplastyfikatora i doświadczalnej weryfikacji poprawności przyjętych wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki.

Jak wynika z przedstawionej na rys. 4.2 procedury kształtowania urabialności, polega ono na dostosowaniu parametrów reologicznych mieszanki do wymaganych parametrów, będących konsekwencją określonej metody i warunków wykonywania betonu. Sprowadza się więc do uzyskania mieszanki o parametrach reologicznych mieszczących się w przedziale wymaganych parametrów reologicznych w danym procesie. Przedział ten ustala się na podstawie analizy reologicznej przebiegu tego procesu lub doświadczalnie. Zagadnienia analizy reologicznej procesów przedstawiono szeroko w pracach [152, 153, 154].

Przedstawione na rys. 7.1 - 7.12 zależności ogólne efektów działania superplastyfikatora w zależności od charakterystyk składników, składu i warunków wykonania betonu stanowią wskazanie do optymalnego doboru składników i składu mieszanki betonowej ze względu na wymagane parametry reologiczne mieszanki oraz do określenia wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki w zależności od ich relacji do parametrów wymaganych. Charakter zmian parametrów reologicznych mieszanki został przedstawiony na rys. 7.1 - 7.12 z zachowaniem tej samej skali, a wielkość poszczególnych strzałek określa możliwy maksymalny zakres zmian parametrów reologicznych wynikających z wpływu danego czynnika. Podane zależności mają charakter jakościowy i wymagają ilościowej doświadczalnej weryfikacji w faktycznych warunkach wykonywania betonu. Przy doborze kompatybilnego cementu i superplastyfikatora oraz opracowywaniu wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki można również wykorzystać przedstawione w tabl. 6.5 i 6.9 proste modele matematyczne zależności parametrów reologicznych od wskaźnika W/C , dawki superplastyfikatora i momentu jego dozowania (tabl. 6.5) oraz zawartości C_3A , zawartości Na_2O_{eq} i zawartości SO_3 w cemencie określone dla zapraw bez i z dodatkiem różnych rodzajów superplastyfikatorów (tabl. 6.9). Modele te charakteryzują się wysokimi współczynnikami korelacji R^2 (0,817 - 0,990), spełniają test adekwatności F i z wystarczającą do kształtowania urabialności dokładnością opisują zmiany parametrów reologicznych mieszanki.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że zbudowanie użytecznego modelu predykcji efektów działania superplastyfikatora uwzględniającego jednocześnie wpływ wszystkich czynników efektywności jest, z powodu dużej liczby tych czynników i wzajemnego ich współdziałania, trudne. Równocześnie, ze względu na konieczność wyznaczenia znaczącej liczby współczynników regresji, ograniczony zakres obowiązywania modelu, wprowadzanie nowych generacji superplastyfikatorów i zmieniające się rodzaje oraz składy cementów, a także z powodu ograniczonej jego praktycznego wykorzystania celowość budowania

modelu będzie niewspółmierna do poniesionych nakładów na jego zbudowanie. Z tych też względów ograniczona jest przydatność sztucznych sieci neuronowych.

Zależności ogólne efektów działania superplastyfikatorów opracowano, przy założeniu że kształtowanie urabialności mieszanek betonowych prowadzone jest w oparciu o pomiar parametrów reologicznych reometrycznym testem urabialności.¹ Zależności te mogą być również z powodzeniem wykorzystane w przypadku stosowania do kształtowania urabialności testów technicznych, ze względu na pokazane w rozdziale 5 korelacje wartości parametrów reologicznych z tymi testami.² W takim przypadku testy techniczne należy dobrać tak, aby za pomocą jednego z nich możliwe było zgrubne określenie zmian granicy płynięcia (wartości *g*), a za pomocą drugiego zmian lepkości plastycznej (wartości *h*). Testami tymi mogą być np. test opadu stożka do określenia zmian wartości *g* i test L-box do określenia zmian wartości *h*. Należy zwrócić tu jednak uwagę, że sposób ten w niektórych przypadkach, szczególnie zaś w przypadku kształtowania parametrów mieszanek betonów nowej generacji, może nie być wystarczająco skuteczny.

7.2. ZASADY DOBORU SUPERPLASTYFIKATORA

Do kształtowania urabialności betonów powszechnie stosuje się superplastyfikatory typu SNF, SMF, PC i PE. Uogólniony charakter wpływu tych superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek betonowych w różnych warunkach technologicznych przedstawiono na rys. 7.1 - 7.12. Na bazie danych literaturowych i badań własnych można przy tym określić następujący zakres stosowania poszczególnych rodzajów superplastyfikatorów:

- ❖ superplastyfikatory SMF – charakteryzują się relatywnie słabym i krótkotrwałym działaniem upłynniającym oraz znacząco przyspieszają czasy wiązania. Mogą być stosowane w prefabrykacji i przy produkcji betonów towarowych o wskaźniku $W/C > 0,50$ i z cementami o niskiej aktywności reologicznej (o niskiej zawartości C_3A);
- ❖ superplastyfikatory SNF – charakteryzują się wysokim stopniem interakcji z cementem (zdecydowanie źle współdziałają z cementami o dużej zawartości C_3A) oraz relatywnie krótkim działaniem, co skutkuje dużymi zmianami właściwości reologicznych mieszanek w czasie (szczególnie przy niskich wskaźnikach W/C). Stosowane w dużych dawkach mogą znacząco opóźniać czasy wiązania. Superplastyfikatory te mogą być stosowane bez ograniczeń w prefabrykacji i przy produkcji różnych betonów towarowych, w tym

¹ Reometryczny test urabialności scharakteryzowano w rozdziale 5.

² Związki testów technicznych z parametrami reologicznymi mieszanek o szczególnych właściwościach przedstawiono np. w [49, 173].

wysokowartościowych o wskaźniku $W/C > 0,40$. Przy określonej granicy płynięcia (wartości g) mieszanki z superplastyfikatorami SNF charakteryzują się wyraźnie niższą lepkością plastyczną (wartością h) niż mieszanki z superplastyfikatorami SMF, PE, PC. W związku z tym superplastyfikatory te są nieprzydatne do betonów samozagęszczalnych;

- ❖ superplastyfikatory PC i PE – charakteryzują się silnym i długotrwałym działaniem upłynniającym oraz znacznie większą niż superplastyfikatory SMF i SNF reologiczną kompatybilnością z cementami. Efekty działania superplastyfikatorów PC i PE zależą od budowy i struktury ich polimeru i przy tym samym składzie chemicznym mogą się istotnie różnić. Im większa ich masa cząsteczkowa i bardziej złożona struktura, tym efekt upłynnienia mieszanki silniejszy (np. superplastyfikatory PE1 (LMW) i PE3 (HMW) na rys. 7.1 - 7.12). Superplastyfikatory PC i PE należy stosować do betonów o wskaźniku $W/C < 0,45$, w tym szczególnie betonów wysokowartościowych i samozagęszczalnych. Przy wyższych wskaźnikach W/C efekt ich stosowania nie różni się istotnie od efektu stosowania superplastyfikatorów SNF. Do niekorzystnych efektów ubocznych stosowania superplastyfikatorów PC i PE zalicza się silne opóźnienie czasów wiązania.

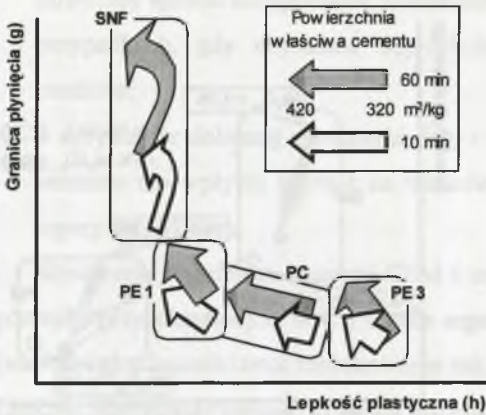
7.3. ZASADY DOBORU SKŁADNIKÓW MIESZANKI ZE WZGLĘDU NA REOLOGICZNĄ KOMPATYBILNOŚĆ Z SUPERPLASTYFIKATOREM

7.3.1. Cement

Wybór klasy, rodzaju oraz składu mineralnego cementu dokonywany jest przede wszystkim w zależności od wymagań wytrzymałościowych i trwałościowych stawianych projektowanemu betonowi. Wymagania te określa się na podstawie analizy rodzaju, funkcji i warunków późniejszej eksploatacji elementu, do którego ten beton jest przeznaczony, przy uwzględnieniu warunków realizacji i pielęgnacji betonu. Ogólne zalecenia w tym zakresie przedstawiono np. w [44, 104, 155]. Dobór cementu ze względu na warunek reologicznej kompatybilności z superplastyfikatorem w praktyce odbywa się często w ograniczonym podstawowymi wymaganiami zakresie - klasa betonu określa klasę cementu i tym samym jego powierzchnię właściwą, a trwałość betonu skład chemiczny i mineralogiczny cementu.

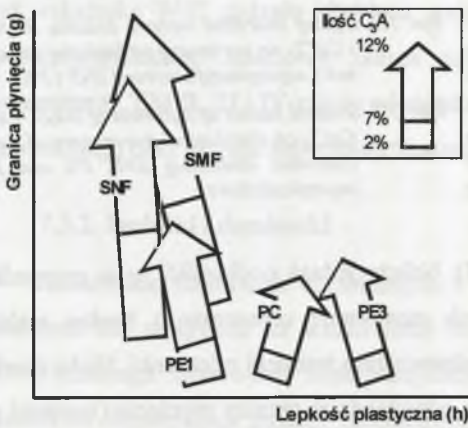
Ze względu na reologiczną kompatybilność z superplastyfikatorami do betonów o szczególnych właściwościach zaleca się cementy:

- ❖ o możliwie niskiej powierzchni właściwej cementu - im większa powierzchnia właściwa, tym wyższa granica płynięcia (wartość g) mieszanki betonowej oraz szybsze tempo zmian jej parametrów reologicznych w czasie (rys. 7.1), co wymusza stosowanie



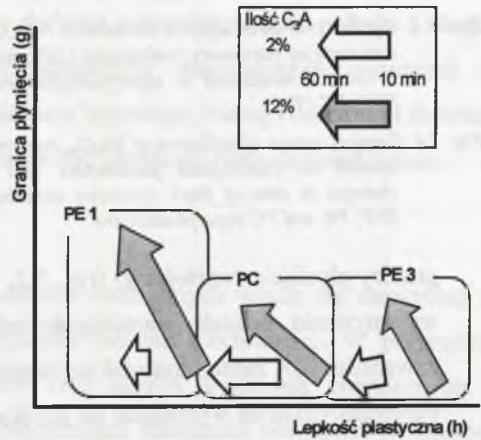
Rys. 7.1. Ogólny charakter wpływu powierzchni właściwej cementu na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie mieszanek z superplastyfikatorami SNF, PE i PC

Fig. 7.1. General nature of influence of specific surface of cement on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes containing SNF, PE and PC superplasticizers



Rys. 7.2. Ogólny charakter wpływu zawartości C_3A w cemencie na parametry reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami SNF, SMF, PE i PC

Fig. 7.2. General nature of influence of C_3A content in cement on rheological parameters of fresh concretes containing SNF, SMF, PE and PC superplasticizers

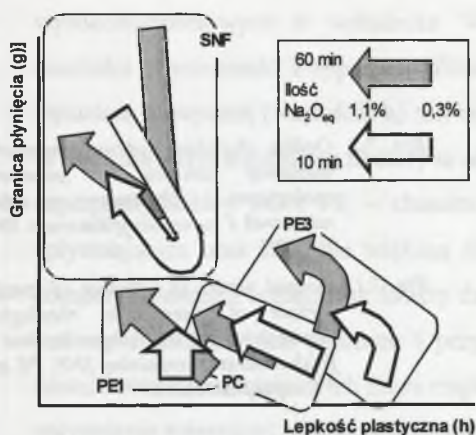


Rys. 7.3. Ogólny charakter wpływu zawartości C_3A w cemencie na zmiany parametrów reologicznych w czasie mieszanek z superplastyfikatorami PE i PC o takiej samej początkowej granicy płynięcia (g)

Fig. 7.3. General nature of influence of C_3A content in cement on rheological parameters changes in time of fresh concretes containing PE and PC superplasticizers with the same initial yield value (g)

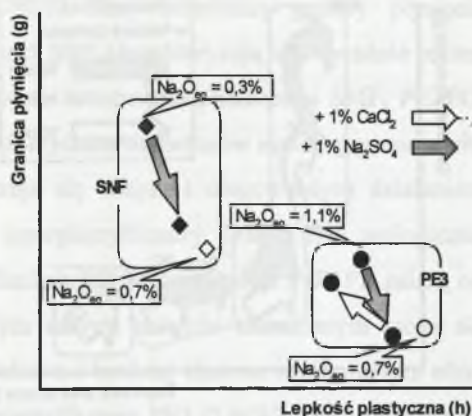
zwiększonych dawek superplastyfikatora do uzyskania wymaganych parametrów reologicznych. Wzrost powierzchni właściwej cementu obniża lepkość plastyczną (wartość h) mieszanki, co zmniejsza jej stabilność i zwiększa ryzyko segregacji;

- ❖ niskiej zawartości C_3A w cemencie - przy danej dawce superplastyfikatora i wskaźniku W/C mniejsza zawartość C_3A powoduje, że upłynnienie wzrasta, a zmiany parametrów reologicznych w czasie są mniejsze. Stosowanie cementów o mniejszej zawartości C_3A pozwala na stosowanie mniejszych dawek superplastyfikatora do uzyskania określonej



Rys. 7.4. Ogólny charakter wpływu zawartości Na_2O_{eq} w cemencie na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie mieszank z superplastyfikatorami SNF, PE i PC

Fig. 7.4. General nature of influence of Na_2O_{eq} content in cement on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes containing SNF, PE and PC superplasticizers



Rys. 7.5. Ogólny charakter wpływu dodatku Na_2SO_4 i CaCl_2 na parametry reologiczne mieszank z superplastyfikatorami SNF i PE

Fig. 7.5. General nature of influence of Na_2SO_4 and CaCl_2 on rheological parameters of fresh concretes containing SNF, PE and PC superplasticizers

granicy płynięcia (wartości g) (rys. 7.2, 7.3). Należy jednak podkreślić, że w przypadku wykonywania betonów samozagęszczalnych stosowanie cementów o bardzo niskiej zawartości C_3A może utrudniać uzyskanie odpowiednio stabilnej mieszanki. Niska dawka superplastyfikatora wymagana do uzyskania odpowiedniej granicy płynięcia (wartości g) mieszank z tymi cementami utrudnia bowiem uzyskanie odpowiednio wysokiej lepkości plastycznej (wartości h). Cementy z małą zawartością C_3A charakteryzują się również wydłużonymi, szczególnie w obecności superplastyfikatorów PC i PE, czasami wiązania;

- ❖ o optymalnej zawartości alkaliów. W przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF i SMF optymalna zawartość alkaliów w cemencie wynosi 0,5 - 0,7%. W przypadku stosowania superplastyfikatorów PE i PC zawartość alkaliów w cemencie powinna być możliwie jak najmniejsza (rys. 7.4). Efektywność działania superplastyfikatorów SNF lub SMF w przypadku stosowania cementów o mniejszej niż optymalna zawartości alkaliów można poprawić dodając do mieszanki Na_2SO_4 w ilości do 1% (rys. 7.5). Przy zbyt dużej zawartości alkaliów w cemencie efektywność działania superplastyfikatorów PC i PE można poprawić dodając CaCl_2 w ilości do 1% (rys. 7.5). W obu przypadkach korygowanie właściwości reologicznych mieszanki wymaga dodatkowych badań w celu sprawdzenia efektów oddziaływania Na_2SO_4 i CaCl_2 na inne cechy mieszanki betonowej i betonu. Ze względu na skomplikowanie procedury mieszania i możliwe efekty uboczne

powyższy sposób korygowania urabialności może być stosowany jedynie w wyjątkowych przypadkach, gdy uzyskanie odpowiedniej urabialności innymi sposobami nie jest możliwe;

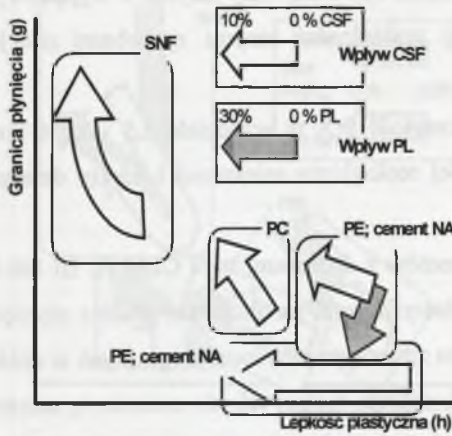
- ❖ o optymalnie dobranej zawartości SO_3 - zawartość SO_3 w przedziale 2,5 - 3,5% masy cementu nie wpływa istotnie na właściwości reologiczne mieszanki i efekty działania superplastyfikatora.

Stosowanie w miejsce cementu CEM I cementów z dodatkami typu CEM II, III lub IV pozwala, przy określonym W/C i dawce superplastyfikatora, na obniżenie granicy płynięcia (wartości g) mieszanki oraz zredukowanie zakresu zmian parametrów reologicznych w czasie. Lepkość plastyczna (wartość h) takich mieszanek wzrasta, maleje lub nie zmienia się zależnie od wskaźnika W/C, rodzaju klinkieru, rodzaju dodatku mineralnego oraz rodzaju i dawki superplastyfikatora. Ilościowy zakres zmian parametrów reologicznych mieszanek z cementami CEM II, III i IV zależy od składu klinkieru bazowego, rodzaju oraz ilości dodatku mineralnego oraz rodzaju superplastyfikatora i może być określony tylko doświadczalnie.

7.3.2. Dodatki i domieszki

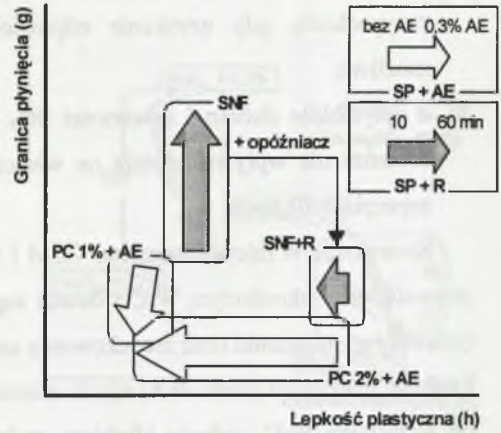
Stosowanie domieszek chemicznych i dodatków mineralnych wiąże się zazwyczaj z istotnym ich wpływem na właściwości reologiczne mieszanki betonowej. W przypadku równoczesnego stosowania superplastyfikatorów oraz innych domieszek chemicznych i dodatków mineralnych zmiany parametrów reologicznych mieszanki betonowej są jeszcze bardziej złożone ze względu na występujące między nimi współdziałania. W związku z tym przedstawiony poniżej wpływ najpopularniejszych dodatków i domieszek stosowanych do betonów o szczególnych właściwościach na właściwości reologiczne mieszanek betonowych należy traktować jako orientacyjny, a miarodajnej oceny ich wpływu w rzeczywistych warunkach można dokonać wyłącznie na podstawie pomiarów reometrycznym testem urabialności.

Pył krzemionkowy (CSF) stosowany jest z reguły w ilości do 10% cementu wagowo, większa jego ilość nie wpływa bowiem na poprawę cech technicznych betonu. Jego dozowanie w takiej ilości powoduje zwykle wzrost granicy płynięcia (wartości g) przy jednoczesnym spadku lepkości plastycznej (wartość h) mieszanki (rys. 7.6). W przypadku mieszanek z dodatkiem superplastyfikatora SNF stosowanie CSF w ilości do 3% ilości cementu nie wpływa istotnie na granicę płynięcia (wartość g), natomiast znacząco obniża lepkość plastyczną (wartość h). Taki charakter zmian parametrów reologicznych wskazuje na



Rys. 7.6. Ogólny charakter wpływu pyłu krzemionkowego CSF i popiołu lotnego PL na parametry reologiczne mieszanek z superplastyfikatorami SNF, PC i PE. NA – cement o niskiej zawartości alkaliów, HA – cement o wysokiej zawartości alkaliów

Fig. 7.6. General nature of influence of silica fume SCF and fly ash PL on rheological parameters of fresh concretes containing SNF, PE and PC superplasticizers. NA - cement containing low alkalis, HA - cement containing high alkalis



Rys. 7.7. Ogólny charakter wpływu domieszek napowietrzającej (AE) i opóźniającej wiązanie (R) na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie mieszanek z superplastyfikatorami SNF i PC

Fig. 7.7. General nature of influence of air entraining agent (AE) and retarder (R) on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes containing SNF and PC superplasticizers

możliwość korygowania parametrów reologicznych mieszanek z superplastyfikatorami SNF poprzez stosowanie niewielkich dawek CSF. W przypadku stosowania superplastyfikatorów PE z cementami o dużej zawartości alkaliów stosowanie CSF może znacząco poprawić ich efektywność. Zarówno granica płynięcia (wartość *g*), jak i lepkość plastyczna (wartość *h*) mieszanki w takim przypadku spadają, mniejsze są również zmiany parametrów reologicznych w czasie. W przypadku mieszanek z cementami o niskiej zawartości alkaliów efekt ten nie występuje. Niewielki dodatek CSF może być w związku z tym stosowany do poprawy kompatybilności układu superplastyfikator PE - cement o dużej zawartości alkaliów. Sposób dozowania CSF nie wpływa istotnie na urabialność mieszanki betonowej [49].

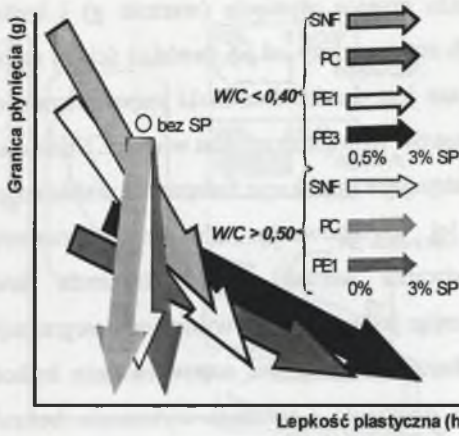
Zastąpienie części cementu mniej aktywnym dodatkiem popiołu lotnego powoduje zwiększenie kompatybilności cementu i superplastyfikatora i z reguły prowadzi do poprawy urabialności i zmniejszenia się jej zmian w czasie (rys. 7.6). Poprawę urabialności wynikającą ze stosowania dodatku popiołu lotnego można wykorzystać w celu zmniejszenia dawki superplastyfikatora lub obniżenia wskaźnika W/C (rys. 7.6). Ponieważ dodatek popiołu lotnego obniża granicę płynięcia (wartość *g*), przy jednocześnie niewielkim wpływie na lepkość plastyczną (wartość *h*), można za jego pomocą wpływać na urabialność i stabilność betonów samozagęszczalnych.

Dodanie domieszki napowietrzającej obniża granicę płynięcia (wartość g) i lepkość plastyczną (wartość h) mieszanki, a zakres tych zmian zależy od jej dawki, a ściślej stopnia napowietrzenia mieszanki (rys. 7.7). Im większa jest dawka domieszki napowietrzającej i napowietrzenie mieszanki, tym obniżenie parametrów reologicznych jest większe. Stosowanie domieszek napowietrzających niesie za sobą następujące implikacje związane z urabialnością, które powinny być uwzględnione przy jej kształtowaniu: obniżenie parametrów reologicznych w wyniku napowietrzenia stwarza warunki do zmniejszenia dawki superplastyfikatora lub obniżenia W/C zwiększając jednak ryzyko wystąpienia segregacji i samoczynnego wycieku wody z mieszanki; obniżenie w wyniku napowietrzenia lepkości plastycznej (wartości h), co obniża stabilność mieszanki i utrudnia wykonanie betonów samozagęszczalnych. Ponadto zmiany stopnia napowietrzenia w trakcie transportu i układania mieszanki betonowej mogą się przyczyniać do gwałtownych i trudnych do kontroli zmian jej urabialności.

Dodanie domieszki opóźniającej redukuje zakres zmian parametrów reologicznych w czasie, jednocześnie jednak znacząco zmieniając ich wartości (rys. 7.7). W związku z tym stosowanie tych domieszek należy uwzględnić na etapie kształtowania urabialności, sprawdzając ich kompatybilność z superplastyfikatorem i określając ich wpływ na właściwości reologiczne mieszanki. Doraźne stosowanie domieszek opóźniających może być przyczyną poważnych problemów związanych ze zmianami urabialności. Należy również zaznaczyć, że w niektórych przypadkach złe współdziałanie superplastyfikatora z domieszką opóźniająca może prowadzić do znaczącego przyspieszenia czasów wiązania.

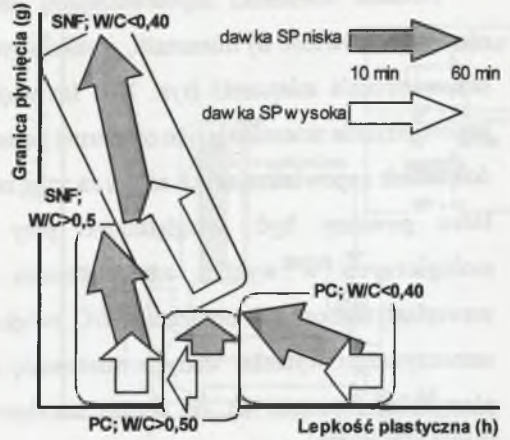
7.4. ZASADY DOBORU WSKAŹNIKA W/C I DAWKI SUPERPLASTYFIKATORA

Właściwości reologiczne mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatora znacząco się różnią w zależności od wskaźnika W/C i dawki domieszki. Na rys. 7.8 i 7.9 przedstawiono uogólniony wpływ dawki różnych superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek o wysokim i niskim wskaźniku W/C. Przy wysokich W/C zwiększona dawka superplastyfikatora, niezależnie od jego rodzaju, obniża granicę płynięcia (wartość g), natomiast jej wpływ na lepkość plastyczną (wartość h) jest zwykle niewielki, a z punktu widzenia kształtowania urabialności pomijalny. W przypadku mieszanek o niskim W/C zwiększanie dawki superplastyfikatora powoduje obniżenie granicy płynięcia (wartości g), któremu towarzyszy znaczący wzrost lepkości plastycznej (wartości h) mieszanki. Wzrost ten



Rys. 7.8. Ogólny charakter wpływu wskaźnika W/C oraz rodzaju i dawki superplastyfikatora na parametry reologiczne mieszanek betonowych

Fig. 7.8. General nature of influence of W/C ratio and superplasticizer type and dosage on rheological parameters of fresh concretes



Rys. 7.9. Ogólny charakter wpływu wskaźnika W/C oraz rodzaju i dawki superplastyfikatora na zmiany parametrów reologicznych w czasie mieszanek betonowych

Fig. 7.9. General nature of influence of W/C ratio and superplasticizer type and dosage on rheological parameters changes in time of fresh concretes

zależy od rodzaju superplastyfikatora i jest tym większy, im większa jest jego masa cząsteczkowa i bardziej złożona budowa jego cząsteczki. Również zmiany urabialności w czasie mieszanek betonowych o niskim i wysokim W/C z dodatkiem superplastyfikatora mają odmienny przebieg. W przypadku mieszanek o wysokim W/C utrata urabialności zachodzi głównie na skutek wzrostu granicy płynięcia (wartości g) w czasie, któremu nie towarzyszą istotne zmiany granicy płynięcia (wartości h). W przypadku mieszanek o niskim W/C z dużymi dawkami superplastyfikatora zmiany urabialności są konsekwencją zachodzących w szerokim zakresie zmian obu parametrów reologicznych. Należy przy tym zwrócić uwagę, że początkowo zmiany granicy płynięcia (wartości g) w czasie są niewielkie, a zmienia się głównie lepkość plastyczna (wartość h). Generalnie lepkość plastyczna (wartość h) mieszanek o niskim W/C wykazuje tendencję do spadku w czasie. Jeśli spadek ten jest znaczny, a nie towarzyszą mu istotne zmiany granicy płynięcia (wartości g), opór mieszanki spada. Może to powodować przejściową poprawę urabialności. Spadek lepkości plastycznej (wartości h) w czasie jest jednak niekorzystny w przypadku mieszanek betonów samozagęszczalnych, gdyż znacząco zmniejsza ich stabilność.

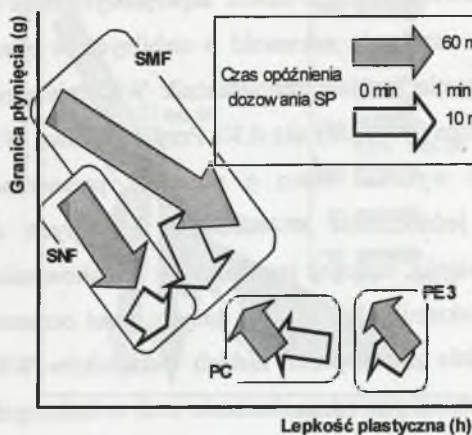
Wielkość wskaźnika W/C dobiera się przede wszystkim w zależności od wymagań wytrzymałościowych i trwałościowych stawianych projektowanemu betonowi. Nie należy jednak przyjmować wskaźnika W/C na niższym niż wynikającym z tych warunków poziomie.

Wymusza to bowiem konieczność stosowania zwiększonych dawek superplastyfikatora do uzyskania wymaganej urabialności i utrudnia uzyskanie mieszanki o stabilnych w czasie właściwościach. Z punktu widzenia kształtowania urabialności wskaźnik W/C mieszanek betonowych z kruszywem $d < 16$ mm nie powinien być niższy niż 0,30. Przy wskaźniku W/C na takim poziomie można zaprojektować i wykonać beton o wysokich parametrach wytrzymałościowych i trwałościowych, a jednocześnie o stabilnych i łatwych do kształtowania parametrach reologicznych mieszanki, unikając problemów z kształtowaniem urabialności wynikających ze zbyt niskiego wskaźnika W/C i zbyt dużych ilości cementu. Ilość wody w mieszance betonowej, szczególnie w przypadku niskich wskaźników W/C, musi podlegać ścisłej kontroli. Niewielki jej nadmiar powoduje obniżenie cech technicznych, natomiast nawet niewielki ubytek może uniemożliwić wykonanie betonu ze względu na istotne zmiany właściwości reologicznych mieszanki.

Jako optymalną dawkę superplastyfikatora przyjmuje się zwykle najmniejszą jego dawkę gwarantującą uzyskanie wymaganej urabialności przez cały okres betonowania. Stosowanie zbyt dużych dawek przy wysokich wskaźnikach W/C zwiększa ryzyko segregacji mieszanki, natomiast przy niskich wskaźnikach W/C może powodować znaczący wzrost lepkości plastycznej (wartości h) i opóźnienie czasów wiązania. Optymalną dawkę superplastyfikatora należy ustalać doświadczalnie dla danej mieszanki betonowej, o określonym składzie i w przewidywanych warunkach betonowania. Należy tu podkreślić, że zarówno określany na zaczynach stopień nasycenia cementu superplastyfikatorem, jak i informacje techniczne i zalecenia podawane przez producentów domieszek nie stanowią podstawy do ustalenia optymalnej jego dawki. Z praktyki wynika, że uzyskanie odpowiedniej urabialności mieszanek betonów wysokowartościowych i samozagęszczalnych przy W/C 0,3 – 0,35 jest możliwe przy 1,5 – 2% dawce superplastyfikatora PE lub PC. Superplastyfikatory SNF lub SMF wymagają zwykle 2 razy większej dawki dla uzyskania tego samego efektu upłynnienia.

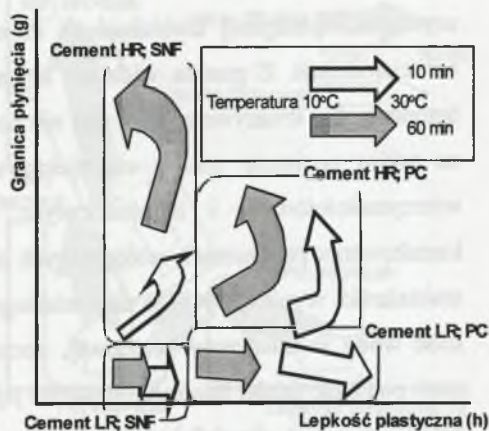
7.5. ZASADY DOBORU PROCEDURY DOZOWANIA SUPERPLASTYFIKATORA

Uogólniony charakter wpływu momentu dozowania superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki betonowej przedstawiono na rys. 7.10. Pokazuje on, że dobranie odpowiedniego w stosunku do dozowania wody momentu dozowania superplastyfikatora do mieszanki betonowej może zwiększyć efektywność jego działania i ograniczyć zmiany parametrów reologicznych w czasie. Zmieniając moment dozowania superplastyfikatora można także, w wąskim jednak zakresie, kształtować parametry reologiczne mieszanki



Rys. 7.10. Ogólny charakter wpływu momentu dozowania superplastyfikatorów SNF, SMF, PC i PE na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie mieszanek betonowych

Fig. 7.10. General nature of influence of SNF, SMF, PC and PE superplasticizers addition procedure on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes



Rys. 7.11. Ogólny charakter wpływu temperatury na parametry reologiczne i ich zmiany w czasie mieszanek z superplastyfikatorami SNF i PC. HR - cement o wysokiej zawartości C_3A ; LR - cement o niskiej zawartości C_3A

Fig. 7.11. General nature of influence of temperature on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes containing SNF and PC superplasticizers. HR - cement with high C_3A content; LR - cement with low C_3A content

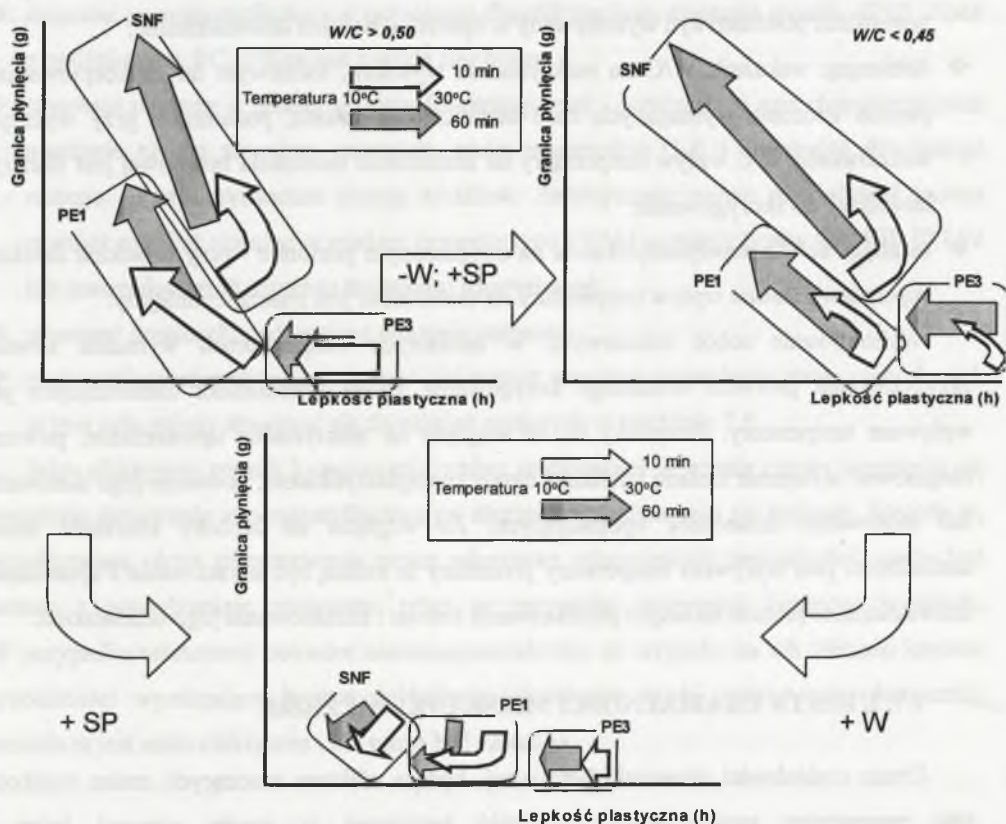
betonowej. Ze względu na istotny wpływ momentu dozowania na właściwości reologiczne mieszanek raz przyjęta procedura mieszania nie powinna być zmieniana.

W przypadku stosowania superplastyfikatorów SNF i SMF zalecane jest ich opóźnione dozowanie w stosunku do dozowania wody zarobowej. Przy uwzględnieniu konieczności zapewnienia prawidłowego przebiegu procesu mieszania składników bez znaczącego wydłużenia czasu jego cyklu i obniżenia wydajności produkcji mieszanki betonowej optymalny czas opóźnienia momentu dozowania superplastyfikatorów SNF i SMF powinien wynosić od 0,5 do 1 min. W przypadku stosowania superplastyfikatorów PE i PC efektywne ich wykorzystanie wymaga dozowania razem z wodą zarobową.

7.6. WPŁYW TEMPERATURY

Wpływ zmian temperatury w zakresie od 10 do 30°C na urabialność mieszanek betonów zwykłych można uznać za pomijalny. W przypadku mieszanek betonów nowej generacji, o niskich wskaźnikach W/C i dużych dawkach superplastyfikatora, wpływ zmian temperatury na ich urabialność jest istotny. Uogólniony charakter tego wpływu przedstawiono na rys. 7.11 i 7.12.

Zakres zmian wielkości parametrów reologicznych pod wpływem temperatury zależy przede wszystkim od wskaźnika W/C, rodzaju i dawki superplastyfikatora oraz rodzaju i składu cementu i może się zmieniać w szerokim przedziale. Wzrost temperatury powoduje wzrost początkowej wielkości granicy płynięcia (wartości g) i zwiększenie tempa jej wzrostu w czasie, co skutkuje pogorszeniem urabialności i szybszą jej utratą w czasie. Wpływ zmian temperatury na lepkość plastyczną (wartość h) i jej zmiany w czasie nie jest jednoznaczny - wzrostowi temperatury może towarzyszyć wzrost, brak zmian lub spadek lepkości plastycznej (wartości h). Zwykle jednak zmiany lepkości plastycznej (wartości h) w wyniku wahań temperatury w mniejszym stopniu niż zmiany granicy płynięcia (wartości g) przyczyniają się do zmian urabialności mieszanki. Należy zwrócić tu uwagę, że w przypadku mieszanek betonów samozagęszczalnych lepkość plastyczna (wartość h) stanowi o ich stabilności i zdolności samozagęszczania, a więc jej zmiany zachodzące w wyniku zmian temperatury mogą wręcz decydować o możliwości prawidłowego wykonania tych betonów.



Rys. 7.12. Ogólny charakter wpływu temperatury na właściwości reologiczne mieszanek betonowych o różnym wskaźniku W/C i różnych dawkach superplastyfikatora

Fig. 7.12. General nature of influence of temperature on rheological parameters and its changes in time of fresh concretes with different W/C ratios and different SNF, PE1 and PE3 superplasticizers dosages

Głównym sposobem, pozwalającym na uniknięcie niekontrolowanych zmian urabialności w wyniku wahań temperatury, jest zastosowanie takich działań technologicznych, aby, niezależnie od temperatury powietrza, temperatura mieszanki była utrzymywana na stałym, wcześniej ustalonym poziomie. W tym celu konieczne jest zaplanowanie odpowiednich procedur pozwalających na utrzymanie wymaganej temperatury mieszanki betonowej tak w warunkach obniżonych, jak i podwyższonych temperatur. Procedury takie przedstawiono szczegółowo w pracach [2, 104]. Znaczące ograniczenie wpływu temperatury na urabialność można również uzyskać odpowiednio dobierając składniki i skład mieszanki betonowej:

- ❖ w przypadku wykonywania robót w podwyższonych temperaturach stosując cementy o niskiej aktywności chemicznej - cementy typu CEM I o możliwie niskiej zawartości C_3A i niskim stopniu przemiału lub cementy z dodatkami CEM II, CEM III i CEM IV;
- ❖ stosując superplastyfikatory PE i PC, których efektywność działania w niewielkim stopniu zależy od temperatury, wybór konkretnego superplastyfikatora do stosowania w danych warunkach powinien być wykonywany w oparciu o badania doświadczalne;
- ❖ dobierając wskaźnik W/C na maksymalnie wysokim, możliwym do zaakceptowania z punktu widzenia wymaganych cech technicznych betonu, poziomie - przy wyższych wskaźnikach W/C wpływ temperatury na urabialność mieszanki betonowej jest słabszy i łatwiejszy do skorygowania;
- ❖ ustalając dawkę superplastyfikatora na zwiększonym poziomie - przy wysokich dawkach superplastyfikatora wpływ temperatury na urabialność jest znacznie mniejszy.

Wykonywanie robót betonowych w zmiennych temperaturach wymusza również przygotowanie procedur doraźnego korygowania zmian urabialności zachodzących pod wpływem temperatury. Procedury te, ze względu na maksymalne uproszczenie, powinny obejmować wyłącznie zmianę wielkości dawki superplastyfikatora, powtórne jego dozowanie lub stosowanie domieszek opóźniających. Ze względu na złożony charakter zmian urabialności pod wpływem temperatury procedury te muszą być opracowane i sprawdzone doświadczalnie jeszcze na etapie projektowania betonu i kształtowania jego urabialności.

7.7. UTRATA URABIALNOŚCI MIESZANKI W CZASIE

Utrata urabialności mieszanki betonowej, będąca efektem znaczących zmian wielkości obu parametrów reologicznych mieszanki betonowej w czasie, stanowi jeden z najpoważniejszych problemów technologicznych przy ich wykonywaniu. Granica płynięcia (wartość **g**) mieszanki rośnie, natomiast lepkość plastyczna (wartość **h**) zwykle maleje w

czasie, a charakter i zakres zmian obu parametrów reologicznych zależą przede wszystkim od rodzaju cementu, rodzaju, dawki i momentu dozowania superplastyfikatora, wskaźnika W/C i warunków wykonywania betonu. Uogólniony charakter wpływu ww. czynników na zmiany właściwości reologicznych w czasie przedstawiono na rys. 7.2 - 7.11.

Efektywne prowadzenie robót betonowych wymaga wyeliminowania lub zredukowania zmian właściwości reologicznych mieszanki w czasie. W tym celu należy:

- ❖ odpowiednio dobrać rodzaj superplastyfikatora - najmniejszymi zmianami urabialności w czasie charakteryzują się mieszanki betonowe z superplastyfikatorami PC i PE;
- ❖ projektować mieszanki o możliwie wysokim, akceptowalnym jednak ze względu na cechy techniczne, wskaźniku W/C - im wyższy wskaźnik W/C, tym utrata urabialności mieszanki betonowej przy określonej dawce superplastyfikatora mniejsza;
- ❖ stosować zwiększone dawki superplastyfikatora - przy wyższej dawce superplastyfikatora zakres zmian parametrów reologicznych w czasie jest mniejszy;
- ❖ dozować superplastyfikatory w optymalny dla efektów jego działania sposób - SNF i SMF z opóźnieniem, PC i PE razem z wodą zarobową;
- ❖ stosować cementy o niskiej aktywności reologicznej - powinny się one charakteryzować możliwie niskim stopniem przemiału, niską zawartością C_3A i optymalną dla danego rodzaju superplastyfikatora ilością alkaliów. Zmniejszenie zmian urabialności można również uzyskać stosując w miejsce cementu typu CEM I cementy typów CEM II, III i IV lub zastępując część cementu dodatkami mineralnymi;
- ❖ stosować domieszki opóźniające wiązanie cementu;
- ❖ zminimalizować wpływ temperatury - jej wzrost znacząco przyspiesza utratę urabialności, w tym celu należy stosować się do zaleceń podanych w rozdziale 7.6.

Jako efektywny sposób korygowania zmian urabialności w czasie często wymienia się powtórne dozowanie superplastyfikatora po dostarczeniu mieszanki na budowę. Metoda ta, przedłużająca okres utrzymywania przez mieszankę odpowiedniej urabialności, może być jednak z powodzeniem stosowana tylko w przypadku mieszanek betonów zwykłych. W przypadku mieszanek betonów samozagęszczalnych, ze względu na ich złożone kryteria urabialności wymagające bardzo dokładnego określenia dawki redozowanej domieszki, metoda ta jest mało efektywna i nie może być zalecana.

8. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy zajmowano się ważnym dla dalszego rozwoju technologii betonu i wprowadzania betonów nowej generacji problemem kształtowania urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami. Mieszanka betonu nowej generacji musi spełniać przy wykonywaniu znacznie ostrzejsze wymagania względem urabialności niż mieszanka betonu zwykłego, a jej właściwości reologiczne są przy tym bardzo wrażliwe na niewielką nawet zmienność charakterystyk i ilości składników oraz warunków wykonywania, co najwyraźniej widać na przykładzie zależności efektu działania superplastyfikatora od rodzaju, składu i stopnia przemiału cementu. Taki stan rzeczy jest przyczyną problemów technologicznych przy wykonywaniu betonów nowej generacji, co często skutkuje obniżeniem ich jakości oraz ogranicza ich szersze praktyczne stosowanie i dalszy rozwój. Dotychczasowe podejście do problemu kształtowania urabialności superplastyfikatorami cechuje brak fizycznego zdefiniowania zagadnień urabialności i jej kształtowania, niejednoznaczność roli superplastyfikatorów oraz ocena efektów ich działania w oparciu o nieadekwatne do tego celu techniczne testy urabialności. W konsekwencji wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanki jest słabo rozpoznany, a o skutecznym kształtowaniu nimi urabialności decyduje bardziej doświadczenie projektanta niż planowe, racjonalne działanie.

Problem kształtowania urabialności superplastyfikatorami należy rozpatrywać na gruncie reologii. W takim ujęciu polega on na odpowiednim do wymagań, wynikających z przyjętej danej metody i warunków wykonania betonu, dostosowaniu superplastyfikatorem parametrów reologicznych mieszanki betonowej. Podstawowym efektem działania superplastyfikatorów jest modyfikacja właściwości reologicznych mieszanki, a celem ich stosowania jest taka modyfikacja właściwości reologicznych mieszanki betonowej, aby przy danej metodzie technologicznej realizacji procesu (określonym układzie obciążeń zewnętrznych) uzyskać urabialność, pozwalającą na uzyskanie optymalnego efektu procesu.

Właściwości reologiczne mieszanki betonowej z superplastyfikatorem wystarczająco dokładnie opisują parametry reologiczne modelu Bingham'a zmodyfikowanego ze względu na występowanie naprężeń normalnych (patrz rozdział 2). Parametrami tymi są granica płynięcia (wartość g) i lepkość plastyczna (wartość h). Dodanie superplastyfikatora istotnie zmienia wartość tych parametrów, a charakter i wielkość tych zmian zależy od jego rodzaju, dawki i

momentu dozowania, właściwości składników betonu (a szczególnie rodzaju, składu i stopnia przemiału cementu oraz rodzaju stosowanych dodatków mineralnych), składu mieszanki (wskaznika W/C, ilości dodatków mineralnych i domieszek chemicznych), warunków prowadzenia robót, czasu oraz interakcji między tymi czynnikami (patrz rozdział 3.6.4). Zmiany parametrów reologicznych mieszanek z superplastyfikatorami należy określać za pomocą reometrycznego testu urabialności. W niniejszej pracy wykazano, że efekty działania superplastyfikatorów, tak w celach poznawczych, jak i aplikacyjnych, można określać na zmodyfikowanych ze względu na dodatek superplastyfikatora zaprawach normowych, traktowanych w takim przypadku jako model mieszanki betonowej wg PN EN 196-1 (patrz rozdział 5). Zaproponowano również procedurę pomiaru parametrów reologicznych mieszanki symulującą rzeczywiste warunki wykonania robót betonowych (patrz tabl. 5.2). Identyfikacja reologicznych efektów działania superplastyfikatora przeprowadzona na zaprawach umożliwia ocenę jego kompatybilności z cementem w obecności dodatków i domieszek w warunkach wykonania betonu, a także umożliwia opracowanie wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanki w zależności od zmian czynników efektywności superplastyfikatora. Pozwala to na ograniczenie do niezbędnego minimum kosztownych i pracochłonnych badań efektów działania superplastyfikatora wykonywanych na mieszankach betonowych. Ze względu na brak powiązań ilościowych pomiędzy reologią zapraw i mieszanek betonowych, jedynie ostatnie etapy kształtowania urabialności, polegające na doborze dawki superplastyfikatora i odpowiednim do wymagań korygowaniu parametrów reologicznych mieszanki, wymagają wykonywania pomiaru reometrycznym testem urabialności na mieszankach betonowych.

Kształtowanie urabialności superplastyfikatorami, a zwłaszcza betonów nowej generacji, należy prowadzić zgodnie z opracowaną przez autora procedurą, przedstawioną na rys. 4.2 i szczegółowo omówioną w rozdziale 4 pracy. Procedura ta polega kolejno na: określeniu wymaganych parametrów reologicznych mieszanki, doborze składników mieszanki przy uwzględnieniu warunków urabialności, doborze kompatybilnego z cementem w obecności dodatków i domieszek, i w warunkach zgodnych z przewidywanymi, superplastyfikatora, zaprojektowaniu składu mieszanki, doborze dawki i momentu dozowania superplastyfikatora, a następnie odpowiednim korygowaniu parametrów reologicznych mieszanki w zależności od relacji parametrów uzyskanych do wymaganych. Kluczowym elementem tej procedury są badania reologicznych efektów działania superplastyfikatora w danych warunkach technologicznych. Stanowią one podstawę doboru kompatybilnych składników mieszanki oraz opracowania odpowiednich w danych warunkach wariantów korygowania parametrów

reologicznych mieszanki. Badania te należy prowadzić zgodnie z podanymi w rozdziałach 3.6 i 5 warunkami, w przestrzeni wieloczynnikowej obejmującej wpływ wszystkich czynników efektywności superplastyfikatora, uwzględniając zakres zmian tych czynników w trakcie wykonywania betonu. Propozycję programu badań efektów działania superplastyfikatora przedstawiono w rozdziale 4 (rys. 4.3). Program ten ma charakter sekwencyjny, co upraszcza analizę współdziałań pomiędzy czynnikami efektywności superplastyfikatora, a poszczególne jego etapy obejmują badanie wpływu nie więcej niż czterech czynników. Pełną identyfikację reologiczną superplastyfikatora uzyskuje się składając wyniki badań poszczególnych etapów w całość. Badania w kolejnych etapach mogą być prowadzone zgodnie z zastosowanymi w rozdziale 6 planami badań, umożliwiającymi analizę statystyczną uzyskanych wyników.

Opracowane przez autora, na podstawie danych literaturowych i systematycznych badań własnych, zależności ogólne opisujące wpływ stosowanych superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanek i ich zmiany z upływem czasu w różnych warunkach technologicznych przedstawiono w rozdziałach 6 i 7 pracy. Zależności te uwzględniają, w szerokim zakresie zmienności, wpływ następujących czynników na efekty działania superplastyfikatora: rodzaju, dawki i momentu dozowania superplastyfikatora, rodzaju, składu i stopnia przemiału cementu, obecności i ilości domieszek i dodatków do betonu, wskaźnika W/C oraz temperatury mieszanki. Pozwalają one na znaczące zredukowanie zakresu badań doświadczalnych reologicznych efektów działania superplastyfikatora tak przy projektowaniu, jak i wykonywaniu betonu. Zależności ogólne przedstawiono w postaci wykresów i prostych modeli matematycznych. Modelami matematycznymi opisano zależności parametrów reologicznych mieszanki betonowej z różnymi rodzajami superplastyfikatorów od składu mineralnego i chemicznego cementu oraz od wskaźnika W/C i dawki i momentu dozowania superplastyfikatora. Modele te charakteryzują się wysokimi estymatorami dopasowania i istotności, a ze względu na szeroki obszar przestrzeni czynnikowej, w której zostały zbudowane, mogą być z powodzeniem stosowane w praktyce do selekcji kompatybilnego układu cement - superplastyfikator.

W niniejszej pracy sformułowano podstawy kształtowania urabialności za pomocą superplastyfikatorów zagadnienia stanowiącego o powodzeniu działań technologicznych przy wykonywaniu betonów nowej generacji. Ze względu na znaczenie superplastyfikatorów dla rozwoju technologii betonu, zmieniające się generacje superplastyfikatorów, rodzaje i składy cementów i dodatków mineralnych konieczne jest kontynuowanie badań w tym zakresie. Do najważniejszych kierunków i zagadnień badawczych należy zaliczyć: określenie efektów współdziałania superplastyfikatorów z dodatkami mineralnymi i domieszkami chemicznymi

na właściwości mieszanki betonowej i betonu, określenie wpływu superplastyfikatorów na stan struktury mieszanki i jej związków z parametrami reologicznymi mieszanki oraz ilościowe określenie zależności pomiędzy parametrami reologicznymi zapraw i mieszanek betonowych modyfikowanych superplastyfikatorami.

LITERATURA

1. ACI Committee 226. Silica Fume in Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol. 84, 1987.
2. Aitcin P.-C.: High Performance Concrete. EF&N SPON 1998.
3. Aitcin P.-C., Sarkar S.L., Regourd M., Volant D.: Retardation effect of superplasticizer on different cement fractions. *Cement and Concrete Research*. Vol. 17, pp. 995-999, 1987.
4. Aitcin P.-C.: Trwały wysokowartościowy beton – sztuka i wiedza. Konferencja „Beton na progu nowego milenium”, Kraków 2000, pp. 383 – 413.
5. Aitcin P.-C.: Trwały wysokowartościowy beton – sztuka i wiedza. Konferencja „Dni Betonu”, Szczyrk 2002.
6. Ajdukiewicz A.: Rozwój badań i zastosowań betonów wysokowartościowych. Konferencja „Beton na progu nowego milenium”, Kraków 2000, pp. 413-432.
7. Andersen P.J.: The effect of superplasticizers and air-entrained agents on the zeta potential of cement particles. *Cement and Concrete Research*. Vol. 16, pp. 931-940, 1986.
8. Andersen P.J., Roy D.M., Gaidis J.M.: The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement. *Cement and Concrete Research*. Vol. 18, pp. 980-986, 1988.
9. Andersen P.J., Roy D.M., Gaidis J.M.: The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement. *Cement and Concrete Research*. Vol. 17, pp. 805-813, 1987.
10. Asaga K., Roy D.M.: Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress. *Cement and Concrete Research*. Vol. 10, pp. 287-295, 1980.
11. Asakura E., Yosida H., Nakae H.: Influence of superplasticizer on fluidity of fresh cement paste with different clinker composition. *Proceedings of the 9-th International Conference on the Chemistry of Cement*, 1992, pp. 570–576.
12. Atenzi C., Massidda L., Sanna U.: Comparison between rheological models for Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. Vol. 15, pp. 511-519, 1985.
13. Banfill P.F.G.: A coaxial cylinders viscometer for mortar: design and experimental validation. w *Rheology of Fresh Cement and Concrete*. (ed. Banfill, P.F.G.). Spon, London 1991, 217-226.
14. Banfill P.F.G.: Feasibility study of coaxial cylinders viscometer for fresh mortar. *Cement and Concrete research*. Vol 17, 1987, pp.329 - 339.
15. Banfill P.F.G.: Rheology of Fresh Cement Pastes. *Annual Transactions Of The Nordic Rheology Society*, Vol. 5, 1997.
16. Banfill P.F.G., Saunders D.C.: The relationship between the sorption of organic compounds on cement and the retardation of hydration. *Cement and Concrete Research*. Vol. 16, pp. 399-410, 1986.
17. Banfill P.F.G.: The rheology of fresh mortar. *Magazine of concrete research*, Vol. 43, No 154, pp. 13-21, 1991.
18. Bonen D., Sarkar Shondeep L.: The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*. Vol. 25, pp. 1423-1434, 1995.
19. Bukowski B.: *Technologia betonu. Część 1. Spoiwo, kruszywa, woda*. Arkady 1963.
20. Burge T.A.: Mode of Action of Superplasticizers. 6th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Nice, France 2000, pp.101 – 127.
21. Chanda S., Flodin P.: Interactions of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Interaction. *Cement and Concrete Research* 19, 1987 pp. 875 - 890.
22. Chiochio G., Paolini A.E.: Optimum time for adding superplasticizers to Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. Vol. 15, pp. 901-908, 1985.
23. Collepardi M.: Admixture Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. *Cement and Concrete Composites* 20, pp. 103 – 112, 1998.
24. Collepardi M., Ramachandran V.S.: Effect of Admixtures. *Proceedings of the 9-th International Conference on the Chemistry of Cement*, 1992, pp. 529–568.
25. Condensed Silica Fume in Concrete. State of Art Report FIB/CEB Bulletin d'Information, 1988.
26. Costa U., Corazza F., Colombert P., Fernon V., Vichot A.: Mechanisms of cement – admixture interaction. *Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement*, 1997, 3iii003, 12pp.

27. Costa U., Golsis M., Guerra G.: Application of HPLC in the characterisation of Naphthalene Sulphonate-Based Superplasticizers. Proceedings of the 9-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1992, pp. 619-626.
28. Cunningham J.C., Dury B.L., Gregory T.: Adsorption characteristics of sulphonated melamine formaldehyde condensates by high performance size exclusion chromatography. Cement and Concrete Research. Vol. 19, pp. 919-926, 1989.
29. Daimon M., Roy D.M.: Rheological properties of cement mixes: I. Methods, preliminary experiments, and adsorption studies. Cement and Concrete Research. Vol. 8, pp. 753-764, 1978.
30. Daimon M., Roy D.M.: Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies. Cement and Concrete Research. Vol. 9, pp. 103-110, 1979.
31. Damtoft J.S., Herfört D., Yde E.: Concrete binders, mineral additions and chemical admixtures: State of the art and challenges for the 21st century. Proceedings of International Seminar "Extending Performance of Concrete Structures", Dundee, UK, September 1999.
32. Domone P., Hsi-Wen Ch.: Testing of binders for High Performance Concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 27, pp. 1141-1147, 1997.
33. Domone P.: The slump flow test for High-Workability Concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 28, pp. 177-182, 1998.
34. Domone P.L.J., Yongomo X., Banfill P.F.G.: Developments of the two-point workability test for high-performance concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 51, No. 3, 1999, pp. 171-179.
35. Faroug F.: Wpływ wybranych superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek betonowych. Praca doktorska. Politechnika Śląska, Gliwice 1994.
36. Faroug F., Szwabowski J., Wild S.: Influence of Superplasticizers on Workability of Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, pp. 151-157, 1999.
37. Ferrari G., Cerulli T., Clemente P., Dragoni M., Gamba M., Surico F.: Influence of Carboxylic Acid Carboxylic Ester Ratio of Carboxylic Acid Ester Superplasticizer on Characteristics of Cement Mixtures. 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Nice, France 2000, pp.505 - 520.
38. Ferraris C.F., Gaidis J.M.: Connection between the Rheology of Concrete and Rheology of Cement Paste. ACI Materials Journal, Vol. 88, No. 4, pp. 388-393, 1992.
39. Ferraris Ch.F., Obla H.K., Hill R.: The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and Concrete. Cement and Concrete Research Vol. 31, 2001, pp. 245 - 255.
40. Fernon V., Vichot A., Le Goanvic N., Colombet P., Corazza F., Costa U.: Interaction Between Portland Cement Hydrates and Polynaphthalene Sulfonates. 5th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Rome, Italy 1997, pp.225-248.
41. Flatt R.J., Houst Y.F., Bowen P., Hofmann H.: Electrostatic Repulsion Induced By Superplasticizers between Cement Particles – An Overlooked Mechanism? 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Nice, France, 2000, pp.29 - 42.
42. Flatt R.J., Houst Y.F., Bowen P., Hofmann H., Widmer J., Sulser U., Meader U., Burge T.A.: Adsorption of superplasticizers on model powders: temperature dependence, effect on zeta potential and role of chemical structure. Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1997, 3iii002, 8pp.
43. Fukuda M., Mizunuma T., Izumi T., Iizuka M., Hisaka M.: Slump control and properties of concrete with a new superplasticizer. I: Laboratory studies and test methods. Proceedings of the International Symposium held by RILEM "Admixtures for Concrete. Improvement of Properties", Ed. by E. Vazquez, Barcelona 1990, pp. 10 - 19.
44. Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J.: Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Wydawnictwo Instytut Śląski sp. z o.o. w Opolu, Opole 2002, p. 189.
45. Gjorv O.E.: High Strength Concrete. Raport BML 91601. The Norwegian Institute of Technology, Norway 1991.
46. Gjorv O.E.: Workability: A New Way of Testing. Concrete International, pp. 57-60, 1998.
47. Gołaszewski J., Szwabowski J.: Influence of superplasticizers on setting times. Modern Building Materials, Structures and Techniques, Wilno, Litwa, 2001.
48. Gołaszewski J., Szwabowski J.: Rheological behaviour of fresh cement mortars containing superplasticizers of new generation. Kurdowski Sympozjum "Science of cement and concrete", Kraków, 2001. pp. 111-135
49. Gołaszewski J.: Urabialność betonu wysokiej wytrzymałości. Rozprawa doktorska. Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
50. Gołaszewski J.: Wpływ wybranych domieszek upłynniających na właściwości reologiczne zapraw. II Sympozjum Naukowo – Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Politechnika Śląska, Gliwice 2000.

51. Gołaszewski J.: Wpływ temperatury na urabialność mieszanek betonowych z dodatkiem superplastyfikatora. III Sympozjum Naukowo – Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Politechnika Śląska, Gliwice 2001 pp. 49 – 60.
52. Grabiec M., Krzywobłocka-Laurów R.: Influence of Melamine Superplasticizer on Some Characteristics of Concrete. Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1997, 3iii019, 6 pp.
53. Greim M.: Rheological Measurement on Building Materials, a Comprehensive Research Program. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, Vol. 5, 1997.
54. Hamada D., Sato T., Yamato F., Mizunuma T.: Development of New Superplasticizer and Its Application to Self –Compacting Concrete. 6th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Nice, France 2000, pp.269 - 290.
55. Hekal E.E., Kishar E.A.: Effect of sodium salt naphthalene-formaldehyde polycondensate on ettringite formation. Cement and Concrete Research 29, 1999. pp. 1535 - 1540.
56. Helm M., Hornung F.: Rheological Test Procedure in the Ready-Mixed Concrete Bath Plant. Annual Transactions Of The Nordic Rheology Society, Vol. 5, 1997.
57. Houst Y.F., Flatt R.J., Bowen P., Hofmann H., Maeder U., Widmer J., Sulser U., Buerge T.A.: New superplasticizers: From research to application. Proc. Intn. Congress „Creating with Concrete”, University of Dundee, Dundee, September 1999, pp. 446-455.
58. Houst Y.F., Flatt R.J., Bowen P., Hofmann H., Maeder U., Widmer J., Sulser U., Buerge T.A.: Optimisation of superplasticizers: From research to application. Proceedings of the International RILEM Conference „The Role of Admixtures in High Performance Concrete” Monterrey, Mexico, March 1999 pp.121-134.
59. Hu C., de Larrard F., Gjorv O.E.: Rheological Testing and Modelling of Fresh HPC. Materials and Structures, 1995, v.28, pp. 1-7.
60. Jamróży Z.: Beton i jego technologie. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Kraków 2000.
61. Jasiczak J., Mikołajczyk P.: Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997.
62. Jiang S., Kim B-G., Aitcin P-C.: Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility. Cement and Concrete Research. Vol. 29, pp. 71-78, 1999.
63. Jiang W. Roy D.M.: Interaction Mechanism of Chemical Admixtures and Their Influence on Microstructure. Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1997, 3iii001, 8pp.
64. Jolicoeur C., Simard M-A.: Chemical Admixture-cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. Cement and Concrete Composites 20, pp. 87-101, 1998.
65. Jolicoeur C., Sharmann J., Otis N., Lebel A., Simard M-A., Page M.: The Influence of Temperature on the Rheological properties of Superplasticized Cement Pastes. 5th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Rome, Italy 1997, pp.379-391.
66. Kasperkiewicz J.: Projektowanie i optymalizacja na podstawie dużych zbiorów danych eksperymentalnych. Metody optymalizacji materiałów kompozytowych o matrycach cementowych. KILiW PAN, IPPT PAN, Warszawa 1994, 120 - 140.
67. Kaszyńska M.: The influence of additives and admixtures of cement hydration process in High Performance Concrete. Kurdowski Sympozjum “Science of cement and concrete”, Kraków 2001, pp. 334 – 342.
68. Kikukawa H.: Rheological studies on fresh concrete using admixtures. Proceedings of the International Symposium RILEM Admixtures for Concrete. Improvement of Properties. Barcelona 1990, pp. 34-50.
69. Kim B-G., Jiang S., Aitcin P-C.: Influence of molecular weight of PNS superplasticizers on the properties of cement pastes containing different alkali contents. Proceedings of the International RILEM Conference „The Role of Admixtures in High Performance Concrete” Monterrey, Mexico, March 1999, pp.69-96.
70. Kim G.-B., Jiang S., Jolicoeur C., Aitcin P-C.: The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. Cement and Concrete Research. Vol. 30, pp. 887 - 893, 2000.
71. Kim G.-B., Jiang S., Jolicoeur C., Aitcin P-C.: Effect of Sodium Sulphate Addition on Properties of Cement Pastes Containing Different Molecular Weight PNS Superplasticizer. 6th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Nice, France 2000, pp.485 - 504.
72. Kinoshita M., Nawa T., Iida M., Ichiboji H.: Effect of Chemical on Fluidising Mechanism of Concrete Superplasticizer Containing Polyethylene Oxide Graft Chains. 6th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Nice, France 2000, pp.163 - 180.
73. Kinoshita M., Suzuki T., Soeda K., Nawa T.: Properties of Methacrylic Water-Soluble Polymer as a Superplasticizer for Ultra High-Strength Concrete. 5th CANMET/ACI International Conference “Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete”, Rome, Italy 1997, pp.143-162.
74. Kucharska L.: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej. CWB, 2/2000.

75. Kuczyński W. i zespół autorski: *Technologia betonu. Część 2. Projektowanie betonów*. Arkady, Warszawa 1972.
76. Kurdowski W.: *Chemia cementu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
77. Larrard de F.: *Concrete Mixture Proportioning. A scientific approach*. E&FN SPON, London and New York 1999.
78. Larrard de F., Hu C., Sedran T., Sztikar J.C., Joly M., Claux F., Derckx F.: A New Rheometer for Soft-to-Fluid Fresh Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol. 94, No. 3, 1997, pp. 234-243.
79. Larrard de F., Hu Ch.: The rheology of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 26, pp. 283-294, 1996.
80. Lewandowski R. von, Wolter G.: Early stiffening behaviour of cement and concrete. *Betonwerk + Fertigeil Technik*, No. 5, 1981, pp. 266-272.
81. Luke K., Aitcin P-C.: Effect of superplasticizer on ettringite formation. Conference on Advances and Cementitious Materials. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, July 1990, 17 pp.
82. MacInnis C., Racic D.: The effect of superplasticizers on the entrained air-void system in concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, pp. 345-352, 1986.
83. Maeder U., Kusterle W., Grass G.: The Rheological Behaviour of Cementitious Materials with Chemically Different Superplasticizers. Proceedings of the International RILEM Conference "The Role of Admixtures in High Performance Concrete" Monterrey, Mexico, March 1999, pp. 357-376.
84. Malhorta V.M. & others: *Condensed Silica Fume in Concrete*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1987.
85. Malhorta V.M.: Superplasticizers: Their Effect on Fresh and Hardened Concrete. *ACI Concrete International*, Vol. 3, No. 5, pp. 66 – 81, 1981.
86. Malhorta V.M.: Innovative Applications of Superplasticizers in Concrete – a Review. Proceedings of the International RILEM Conference "The Role of Admixtures in High Performance Concrete" Monterrey, Mexico, March 1999, pp.421 – 461.
87. Mather B.: Realising the potential of concrete as construction material. Proc. International. Congress "Creating with Concrete", University of Dundee, Dundee, September 1999, pp. 1-10.
88. Matsuhisa M., Yamada K., Ishimori M., Kaneda Y.: Effect of cement character on the fluidity of cement paste added with beta-naphthalene sulphonate type or polycarboxylate type superplasticizers. Proceeding of the Japan Concrete Institute 20-2, 1998, pp. 67 – 72.
89. Masood I., Agarwal S.K.: Effect of various superplasticizers on rheological properties of cement paste and mortars. *Cement and Concrete Research*. Vol. 24, pp. 291-302, 1994.
90. Mehta P.K.: *Concrete. Structure, Properties and Materials*. Prentice - Hall, INC. Engelwood Cliffs, New Jersey 1986.
91. Miaty S.C.: Performance of High-Range Water Reducers in Cement Concrete Mixes in Hot Weather Conditions. Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1997, 3iii020, 4pp.
92. Mierzwa J., Urban M.: Reologia kompozytów zwykłych i z domieszkami. *CWB 6*, pp. 217-222, 1999.
93. Mikanowic N., Simard M-A., Jolicoeur C.: Interaction Between Poly-Naphtalene Sulphonate – Type Superplasticizers and Cements During Initial Hydration. 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Ed. V.M. Malhorta, Nice, France 2000, pp. 561 - 584.
94. Mikoś J.: Models and formulas for prediction of the new generation concrete compressive strength. Kurdowski Symposium "Science of cement and concrete", Kraków 2001, pp. 301 – 314.
95. Mikoś J.: *Wybrane zagadnienia technologii prefabrykacji*. PWN, Warszawa 1987.
96. Mikoś J.: Wyrzymałość betonu w funkcji współczynnika struktury porowatości. *Archiwum Inżynierii Lądowej*. Tom XXXI, z. 1-2/1985.
97. Miyake N., Ando T., Sakai E.: Superplasticized concrete using refined lignosulphonate and its action mechanism. *Cement and Concrete Research*. Vol. 15, pp. 295-302, 1985.
98. Młodecki J., Stebnicka J.: *Domieszki do betonów*. COIB, 1996.
99. Mork J.H., Gjorv O.E.: Effect of Gypsum-Hemihydrate Ratio in Cement on Rheological Properties of Fresh Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol. 94, No. 2, pp. 142-146, 1997.
100. Morin V., Cohen Tenouji F., Feylessoufi A., Richard P.: Superplasticizer effects on setting and structuration mechanisms of ultrahigh-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, 63-71, 2001.
101. Murata J., Kikukawa H.: Viscosity Equation for Fresh Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol 83, No 3, pp. 230 – 237, 1992.
102. Nawa T., Ichiboji H., Kinoshita M.: Influence of Temperature on Fluidity of Cement Paste Containing Superplasticizer with Polyethylene Oxide Graft Chains. 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Nice, France 2000, pp.195-210.

103. Nawa T., Euguchi H.: Effect of cement characteristics on fluidity of cement paste containing an organic admixture. Proceedings of the 9-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1992, pp. 597-603.
104. Neville A.M.: Właściwości betonu. Polski Cement, Kraków 2000.
105. Nishibayashi S., Yosino A., Inoue S., Kuroda T.: Effect of Properties of Mix Constituents on Rheological Constants of Self-Compacting Concrete. Production Methods and Workability of Concrete, E&FN Spon, 1996, pp. 255 - 262.
106. Norberg J., Peterson O., Billberg P.: Effects of a New Generation of Superplasticizers on the Properties of Fresh Concrete. 5th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Rome, Italy 1997, pp. 583-598.
107. Oh S.G., Noguchi T., Tomosawa F.: Toward mix design for rheology of SCC. 1st Int. RILEM Symposium on SCC. Stockholm, September 13-14 1999, ed. RILEM Publ. S.A.R.L., pp. 361 - 372.
108. Ohta A., Uomoto T.: Fluidizing mechanism of polycarboxylate-based superplasticizers for several binder materials. International Congress „Creating with Concrete, Dundee, Scotland, 1999.
109. Ozkul M.H., Dogan A., Cavdar Z., Saglam A.R., Parlak N. Properties of Fresh and Hardened Concretes Prepared by New Generation Superplasticizers. Proc. Intn. Congress „Creating with Concrete”, University of Dundee, Dundee, September 1999, pp.468 - 474.
110. Papo A.: Rheological models for cement pastes. Materials and Structures, Vol. 21 pp. 41-46, 1988.
111. Perret S., Palardy D., Ballivy G.: Rheological Behaviour and Setting Time of Microfine Cement-Based Grouts. ACI Materials Journal, V.97, No.4, 2000, pp.472-478.
112. Penttala V.E.: Effects of delayed dosage of superplasticizer on high performance concrete. Utilisation of High Strength Concrete. Third Int. Symposium, Lillehammer, Norway 1993.
113. Peukert S.: Cementy powszechnego użytku i specjalne: podstawy produkcji, właściwości i zastosowanie. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 1999.
114. Polański Z.: Metodyka badań doświadczalnych. Politechnika Krakowska, Kraków 1981.
115. Powers T.C.: The Properties of Fresh Concrete. John Wiley Sons Inc., New York 1968.
116. Proceeding of International Congress „Concrete in Mankind” Ed. by R. Dhir, Dundee, Scotland 2002.
117. Proceeding of Fifth CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Ed. V.M. Malhorta, Rome, Italy 1997.
118. Proceeding of the International RILEM Symposium "Admixtures for Concrete. Improvement of properties", Edited by E. Vazques, Barcelona, Spain 1990.
119. Proceeding of the International RILEM Conference „The Role of Admixtures in High Performance Concrete”, Edited by J.G. Cabrera and R. Rivera – Villarreal, Monterrey, Mexico 1999.
120. Proceeding of Sixth CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Ed. V.M. Malhorta, Nice, France 2000.
121. Punkki J., Gołaszewski J., Gjorv O.E.: Workability loss of High-Strength Concrete. ACI Materials Journal, V.93, No. 5, September-October 1996.
122. Ramachandran V.S.: Concrete Admixtures Handbook. Properties, Science and Technology, Ed. V.S. Ramachandran, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA 1995.
123. Reknes K., Gustafson J.: Effect of Modification of Lignosulfonate on Adsorption on Cement and Fresh Concrete Properties. 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Nice, France 2000, pp.127-141.
124. Rivera-Villarreal R.: Concrete superplasticizers admixtures. Proc. Intn. Congress „Creating with Concrete”, University of Dundee, Dundee, September 1999.
125. Roncero J., Gettu R., Vazquez E., Torrents J.M.: Effect of Superplasticizer Content and Temperature on Fluidity and Setting of Cement Pastes. Proceedings of the International RILEM Conference "The Role of Admixtures in High Performance Concrete" Monterrey, Mexico, March 1999, pp.343-356.
126. Roy D.M., Asaga K.: Rheological properties of cement mixes: III. The effects of mixing procedures on viscometric properties of mixes containing superplasticizers. Cement and Concrete Research. Vol. 9, pp. 731-739, 1979.
127. Roy D.M., Asaga K.: Rheological properties of cement mixes: V. The effects of time on viscometric properties of mixes containing superplasticizer, Conclusions. Vol. 10, pp. 387-394, 1980.
128. Rudziński L.: Reologia świeżych zaczynów cementowych. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 1983.
129. Sakai E., Daimon M.: Mechanisms of Superplasticification. Materials Science of concrete IV. The American Ceramic Society, Westerville, USA, 1995, pp. 91 – 111.
130. Sakai E., Daimon M.: Dispersion Mechanism of Alite Stabilised by Superplasticizers Containing Polyethylene Oxide Graft Chains. 5th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Rome, Italy 1997, pp.187 – 202.
131. Serdan T., de Larrard F.: Optimisation of SCC thanks to Packing Model. 1st Int. RILEM Symposium on SCC. Stockholm, September 13-14 1999, ed. RILEM Publ. S.A.R.L., pp. 321 - 332.

132. Shonaka M., Kitakawa K., Satoh H., Izumi T., Mizanuma T.: Chemical structures and Performance of New High Range Water Reducing and Air Entraining Agents. 5th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Rome, Italy 1997, pp. 599 – 614.
133. Simard M.-A., Nkinamubanzi P.-C., Jolicoeur C.: Calorimetry, rheology and compressive strength of superplasticized cement pastes. *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, pp. 939-950, 1993.
134. Singh N.B., Sarvahi R., Singh N.P.: Effect of superplasticizer on hydration of Portland cement. Proceedings of the 9-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1992, pp. 564-569.
135. Singh N.B., Sarvahi R., Singh N.P.: Effect of superplasticizer on hydration of cement. *Cement and Concrete Research*. Vol. 22, pp. 725-735, 1992.
136. Smeplass S.: Applicability of the Bingham model to High Strength Concrete. Proc. of Inter. RILEM Workshop "Special Concretes: Workability and Mixing". Paisley 1993. E&FN Spon., London 1994.
137. Soutsos M.N., Domone P.L.J.: Design of High Strength Concrete Mixes with Normal Weight Aggregates. Third Int. Symposium "Utilisation of High Strength Concrete", Lillehammer, Norway 1993.
138. Soutsos M.N., Domone P.L.J.: Workability of high strength concrete mixes as defined by Tattersall's two point test. Third Int. Symposium "Utilisation of High Strength Concrete", Lillehammer, Norway 1993.
139. Spanka G., Grube H., Thielens G.: Operative mechanism of plasticizing concrete admixtures. *Beton*, 12/95.
140. Spiratos N., Jolicoeur C.: Trends in Concrete Chemical Admixtures for the 21st Century. 6th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Nice, France 2000, pp. 1-16.
141. Suchoń S.: Związki parametrów reologicznych mieszanki betonowej z jej stanem struktury. Model predykcji z aplikacją komputerową. Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
142. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Badanie efektów działania wybranych domieszek upłynniających według norm europejskich. KNTPB Beton i Prefabrykacja, Jadwisin 2000.
143. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Badanie efektywności działania domieszek uplastyczniających i upłynniających reometrycznym testem urabialności. KNTPB Beton i Prefabrykacja, Jadwisin 2000.
144. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Metodyka badania efektywności działania domieszek uplastyczniających i upłynniających. III KNT MATBUD 2000, Kraków-Mogilany 2000.
145. Szwabowski J., Gołaszewski J.: O ocenie efektywności oddziaływania domieszek uplastyczniających i upłynniających do betonu w świetle norm europejskich. *Cement Wapno Beton* 4/99.
146. Szwabowski J., Gołaszewski J.: The effect of superplasticizers on rheological properties of mortars. Building materials and testing - Brno, Czech Republic 1999.
147. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Wpływ superplastyfikatora i pyłu krzemionkowego na urabialność betonu wysokowartościowego. *Cement Wapno Beton* 6/1996.
148. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Wpływ domieszek upłynniających na czas użycia mieszanek betonowych. Konferencja Naukowo-Techniczna „Procesy Budowlane 2000”, Gliwice - Kokotek 2000.
149. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Wpływ momentu dozowania superplastyfikatorów SKP 26 i Betoplastu 6 na właściwości reologiczne mieszanek BWW. *Przegląd Budowlany* 4/96.
150. Szwabowski J., Gołaszewski J.: Zastosowanie reometrycznego testu urabialności w projektowaniu betonów wysokowartościowych. KNTPB Beton i Prefabrykacja, Jadwisin 2002.
151. Szwabowski J., Gołaszewski J., Suchoń S.: Przydatność reometru Viskomat PC do pomiaru efektywności superplastyfikatorów. II Konferencja Naukowo-Techniczna „Zagadnienia materiałowe w inżynierii lądowej MATBUD'98”, Pol. Krakowska, Kraków-Mogilany, 1998.
152. Szwabowski J.: Reologia mieszanek na spoiwach cementowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
153. Szwabowski J.: Reologia samozagęszczalnych mieszanek betonowych. IV Sympozjum Naukowo – Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Gliwice 2002, pp. 61-75.
154. Szwabowski J.: Urabialność mieszanki betonowej w ujęciu reologicznym. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, Gliwice 1987, pp. 145.
155. Śliwiński J.: Beton zwykły – projektowanie i podstawowe właściwości. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 1999.
156. Śliwiński J.: Komputer w projektowaniu składu betonów cementowych. Konferencja „Beton na progę nowego milenium”, Kraków 2000, pp. 159-171.
157. STATGRAPHICS Plus reference manual, Mangustics, Inc., 1993.
158. Tanaka Y., Ohta A., Sugiyama T.: Polycarboxylate-Based Advanced Superplasticizers for High Performance Concrete. Proceedings of the International RILEM Conference "The Role of Admixtures in High Performance Concrete" Monterrey, Mexico, March 1999, pp.135-143.
159. Tattersall G.H., Banfill P.F.G.: The rheology of Fresh Concrete. Pitman Books Limited, Boston 1983.
160. Tattersall G.H.: Workability and Quality Control of Concrete. E&FN SPON, London 1991.
161. Taylor H. F. W.: Cement chemistry. Academic Press Ltd, London 1992.

162. Teubert J.: Measuring the consistency of concrete mortar and its importance to the workability of fresh concrete. *Betonwerk + Fertigeil Technik*, Heft 4/81.
163. Tazawa E., Mtsiwa B., Takahasi M.: Effect of Types of Superplasticizers and Mixing Methods on the Properties of Cementitious Systems. 5th CANMET/ACI International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Rome, Italy 1997, pp.637-656.
164. Thielen G., Spanka G., Grube H.: Consistency adjustment of concrete using superplasticizer. *Beton* 8/97.
165. Tritt-Goc J., Piślewski N., Kościelski S., Milia F.: The influence of the superplasticizer on the hydration and freezing processes in white cement studied by 1H spin-lattice relaxation time and single point imaging. *Cement and Concrete Research* Vol. 30, pp. 931 – 936, 2000.
166. Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D., Onoda Sh.: Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste. Proceedings of the 10-th International Conference on the Chemistry of Cement, 1997, 3iii001, 8pp.
167. Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D.: The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*. Vol. 27, pp. 37-50, 1997.
168. Uchikawa H., Hanehara S., Shirasaka T., Sawaki D.: Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*. Vol. 22, pp. 1115-1129, 1992.
169. Uchikawa H.: Function of organic admixture supporting high performance concrete. Proceedings of the International RILEM Conference "The Role of Admixtures in High Performance Concrete" Monterrey, Mexico, March 1999, pp.69-96.
170. Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S.: Influence of Kind and Added Timing of Organic Admixture on the Composition, Structure and Property of Fresh Cement Paste. *Cement and Concrete Research*. Vol. 25, pp. 353-364, 1995.
171. Urban M.: Metody projektowania betonów samozagęszczalnych (SCC). III Sympozjum Naukowo – Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Gliwice 2001, pp. 61-71.
172. Urban M.: Konsystencja mieszanki betonowej a jej parametry reologiczne. IV Sympozjum Naukowo – Techniczne „Reologia w technologii betonu”, Gliwice 2002, pp. 91 - 98.
173. Urban M.: Wpływ składu mieszanki betonowej na jej parametry reologiczne. Praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
174. Wallevik O.: Den Ferske Betonges Reologi og Anvendelse pa Betong med. og Uten Tilseting av Silikastov. Dr ing. vhandling. Norges Tekniske Hogskole, Trondheim, Norge 1990.
175. Wallevik O.H.; Gjørsv O.E.: Modification of the Two-Point Workability Apparatus. Seminar on Rheology of Fresh Concrete NTH Trondheim, Norway 1990.
176. Wallevik O.H., Gjørsv O.E.: Development of Coaxial Cylinders Viskometer for Fresh Concrete. Seminar on Rheology of Fresh Concrete, NTH Trondheim, Norway 1990.
177. Wallevik O.H., Saasen A., Gjørsv O.E.: Effect of Filler Materials on the Rheological Properties of Fresh Concrete. *ACI Materials Journal*, Vol 83, No 3, pp. 230 – 237, 1992.
178. Whorlow R.W.: *Rheological Techniques*. Second Edition, Ellis Horwood, New York 1992.
179. Williams D.A., Saak A.W., Jennings H.M.: The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*. Vol. 29, pp. 1491-1496, 1999.
180. Wolter G.: Measuring relative viscosity in cement mortars: measuring principle and fields of application. *Betonwerk + Fertigeil Technik*, Heft 12/85.
181. Wolter H.: Measuring flow properties of new concrete mixes. "Holderbank" News 1-2/95.
182. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT, Warszawa 1965.
183. Xu G., Beaudoin J.J.: Effect of Polycarboxylate Superplasticizer on Contribution of Interfacial Transition Zone to Electrical Conductivity of Portland Cement Mortars. *ACI Materials Journal*, V. 97, No. 4, 2000, pp. 418 – 424.
184. Xu G., Beaudoin J.J., Jolicoeur C., Page M.: The effect of a polynaphtalene sulfonate superplasticizer on contribution of the interfacial transition zone to electrical resistivity of mortars containing silica and limestone fine aggregate. *Cement and Concrete Research* 30, 2000, pp. 683 - 691.
185. Yamada K., Hanehara S., Matsuhisa M.: Fluidizing mechanism of cement paste added with polycarboxylate type superplasticizer analysed from point of adsorption behaviour. Proceedings of the Japan Concrete Institute 20-2, 1998, pp 73 – 78.
186. Yamada K., Ogawa S., Hanehara S.: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulphate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31, 2001, pp. 375 – 383.
187. Yamada K., Ogawa S., Hanehara S.: Working mechanism of Poly-Beta-Naphtalene Sulfonate and Polycarboxylate Superplasticizer Types from Point of Cement Paste Characteristics. 6th CANMET/ACI

- International Conference "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", Ed. V.M. Malhorta, Nice, France 2000, pp. 367 - 382.
188. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M.: Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate - type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*. Vol. 30, pp. 197 - 207, 2000.
189. Yamaguchi O., Nakajima H., Takahasi M.: The effect of paste and mortar containing various types of water reducing agents. *JCA Proceedings of Cement and Concrete* 51, 1997, pp. 216 - 263.
190. Yeh I.-C.: Modelling of strength of high-performance concrete using artificial neural networks. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No 12, 1998, pp. 1797-1808.
191. Yilmaz V.T., Kindness A., Glasser F.P.: Determination of sulphonated naphthalene formaldehyde superplasticizer in cement: a new spectrofluorometric method and assessment of the UV method. *Cement and Concrete Research*. Vol. 22, pp. 663-670, 1992.

KSZTAŁTOWANIE URABIALNOŚCI MIESZANKI BETONOWEJ SUPERPLASTYFIKATORAMI

Streszczenie

W pracy przedstawiono fizyczne podejście do problemu kształtowania urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami. W takim ujęciu polega ono na odpowiednim do danej metody technologicznej realizacji procesu i warunków jego wykonania modyfikowaniu parametrów reologicznych mieszanki betonowej superplastyfikatorem. W oparciu o fizyczny model urabialności sformułowano procedurę kształtowania urabialności polegającą na kolejnym doborze superplastyfikatora kompatybilnego z cementem w obecności dodatków mineralnych, składu mieszanki, dawki superplastyfikatora i momentu jego dozowania, a następnie korygowaniu właściwości reologicznych mieszanki ze względu na jej wymagane, wynikające ze szczególnej metody i warunków realizacji robót, parametry reologiczne.

Omówiono sposoby pomiarów parametrów reologicznych mieszanek na spoiwach cementowych oraz podano propozycję metody pomiaru reologicznych efektów działania superplastyfikatorów.

Na podstawie danych literaturowych i systematycznych badań własnych sformułowano i szczegółowo omówiono podstawowe zależności ogólne wpływu superplastyfikatorów na parametry reologiczne mieszanek betonowych i ich zmiany w czasie w różnych warunkach technologicznych. Zależności te przedstawiono w postaci wykresów i prostych modeli matematycznych. Ze względu na szeroki obszar przestrzeni czynnikowej, w której te zależności zostały określone, mogą być one wykorzystane w praktyce technologicznej do wyboru kompatybilnego z cementem superplastyfikatora oraz do określenia wariantów korygowania parametrów reologicznych mieszanek z dodatkiem superplastyfikatorów.

MODELLING OF FRESH CONCRETE WORKABILITY USING SUPERPLASTICIZERS

Summary

In the paper physical approach to fresh concrete workability modelling using superplasticizers is presented. In such depiction, modelling of workability lies on appropriate, from point of view of specific technological methods and conditions of concrete processing, modification of fresh concrete rheological parameters by superplasticizer addition. On the ground of the physical model of workability, procedure of workability modelling was formulated. This procedure consists in successive selection of compatible with cement in presence of mineral additives superplasticizer, mix proportion, superplasticizer dosage and time of adding and next adequate to required rheological parameters correction of rheological properties of fresh concrete.

Methods of measurements of rheological parameters of fresh concrete are detailed presented and discussed and procedure of testing rheological effects of superplasticizer action is presented.

On the basis of literature findings and own author systematic researches basic relationships defining influence of superplasticizer on rheological properties of fresh concrete and its changes in time in variable technological conditions were formulated and discussed. These relationships are presented in form of diagrams and simple mathematical models. Due wide factor space developed, worked out diagrams and models can be successfully used in concrete technology practice to choose cement - superplasticizer compatible system and to define variants of rheological parameters correction of superplasticized fresh concrete.

**Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>**

**Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl**

Nakł. 100+50

Ark. wyd.14,5

Ark. druk. 13,5

Papier offset. 70x100, 80 g

Oddano do druku 27.05.2003 r.

Podpisano do druku 27.05.2003 r.

Druk ukończ. w czerwcu 2003 r.

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 183/03

**Książki Wydawnictwa Politechniki Śląskiej można nabyć
w Wydawnictwie Politechniki Śląskiej w Gliwicach
oraz w wymienionych poniżej księgarniach**

GLIWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Górnictwa i Geologii Pol.Śl.
ul. Akademicka 2
- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki
Pol. Śl., ul. Akademicka 16
- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Architektury Pol. Śl., ul. Akademicka 7
- ◆ Mercurius – ul. Konstytucji 14 b

KATOWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Metalurgii, Inżynierii Materiałowej
i Transportu Pol.Śl., ul. Krasieńskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Dulęby 7

KALISZ

- ◆ Księgarnia Bazar – ul. Piekarska 13

ZABRZE

- ◆ Punkt Sprzedaży – Wydział Organizacji i Zarządzania Pol. Śl.,
ul. Roosevelta 26

OPOLE

- ◆ Techniczna J. Szutenberg – ul. Sosnkowskiego 31

WROCLAW

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1

KRAKÓW

- ◆ Hurtownia „Pagina” – ul. Moniuszki 25
- ◆ Naukowa – ul. Podwale 6
- ◆ Techniczna – ul. Podwale 4

GDAŃSK

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6

WARSZAWA

- ◆ Ekonomiczna K. Leki – ul. Grójecka 67
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

BIAŁYSTOK

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Dolistowska 3

