

WPLYW DOMIESZEK CHEMICZNYCH O RÓŻNYM DZIAŁANIU NA WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW I ZAPRAW CEMENTOWYCH

Elżbieta JANOWSKA-RENKAS, Damian MATYJASZCZYK
Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Opolska, Opole, Polska

Słowa kluczowe: *domieszki chemiczne; napowietrzające, napowietrzająco-uplastyczniające, uszczelniające, przyspieszające czas wiązania, upłynniające; zaczyn cementowy; zaprawa cementowa; zmiany liniowe; wytrzymałość na ściskanie; nasiąkliwość.*

1. Wprowadzenie

W celu uzyskania tworzyw cementowych o podwyższonych parametrach użytkowych, w ostatnich latach obserwuje się zwiększone zainteresowanie surowcami odpadowymi (w postaci dodatków mineralnych) i domieszkami chemicznymi, których stosowanie prowadzi do modyfikacji składu i poprawy właściwości użytkowych zapraw, mieszanek betonowych i stwardniałych betonów [1-6].

Domieszki chemiczne, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu”, to substancje chemiczne, które muszą spełniać wymagania odnośnie: jednorodności, barwy, udziału substancji aktywnej, gęstości, zawartości substancji suchej, pH, wpływu na wiązanie cementu, zawartości chloru i alkaliów oraz oddziaływania korozyjnego na tworzywa cementowe [7].

Równoległe z domieszkami, których zastosowanie wpływa na modyfikację pojedynczych cech zapraw i betonów, na rynku dostępne są również domieszki kompleksowe, których zastosowanie wpływa na zmianę dwóch lub większej ilości parametrów tych materiałów [8-10].

Skuteczność działania domieszek chemicznych uwarunkowana jest wpływem wielu czynników i zależy m.in. od: ilości, rodzaju, budowy, czasu dozowania oraz mechanizmu działania samych domieszek; rodzaju, stopnia rozdrobnienia i składu fazowego cementu; kompatybilności z cementem czy stosunku w/c [8, 10-11, 13-14, 16-24].

W budownictwie najczęściej stosowane są domieszki chemiczne w postaci plastyfikatorów (domieszki uplastyczniające), superplastyfikatorów (domieszki upłynniające), domieszek napowietrzających oraz domieszek przyspieszające i opóźniające wiązanie (m.in. umożliwiające transport przez zapewnienie optymalnej urabialności w zwiększonym przedziale czasowym) [5, 9, 15-17].

Domieszki uplastyczniające to substancje pochodzenia organicznego, których działanie polega na dyspersji ziaren cementu w zaczynie, co prowadzi do zwiększenia upłynnienia zaczynu cementowego. Plastykatory w postaci lignosulfonianów po raz pierwszy zastosowano w latach 30. XX wieku jako odpady przemysłu celulozowego. Domieszki te, dodawane do wody zarobowej w ilości nieprzekraczającej $0,2 \div 0,5\%$ w stosunku do masy

cementu, powodują redukcję ilości wody na poziomie ok. 5%. Ich przedozowanie może przyczynić się do opóźnienia wiązania i twardnienia cementu [2-7, 15-17].

Domieszki upłynniające wprowadzono w latach 70. XX wieku. Ich działanie jest bardziej intensywne w porównaniu z domieszkami uplastyczniającymi. Do zapraw i betonu stosuje się domieszki chemiczne w postaci rozpuszczalnych w wodzie polimerów, zawierających grupy funkcyjne oraz rozgałęzione łańcuchy boczne [5, 11, 14].

Do najczęściej stosowanych ze względu na niższe koszty produkcji należą plastyfikatory (lignosulfoniany) oraz superplastyfikatory na bazie sulfonowanej melaminy z formaldehydem (SMF) oraz sulfonowanego naftalenu z formaldehydem (SNF) [2, 9, 15].

Plastyfikatory to domieszki obniżające napięcie powierzchniowe wody zarobowej w stopniu umożliwiającym ograniczenie jej zużycia o około 10% przy zachowaniu tej samej konsystencji [5-9, 12-13, 15].

Z kolei superplastyfikatory tradycyjne na bazie melaminy i naftalenu pozwalają na redukcję ilości wody na poziomie 10÷15%. Ich mechanizm działania polega na adsorpcji anionowych grup: $-SO_3$, COO^- , OH^- i innych na powierzchni ziaren cementu, co prowadzi do ich elektrostatycznego odpychania i deflokulacji [11, 13, 17-19, 24].

W latach 90. XX wieku zastosowano superplastyfikatory nowej generacji, które oparte są na polimerach akrylowych (CLAP – z grupą eterową i AP – z grupą estrową) [20-25]. Wymienione wyżej substancje chemiczne nie zawierają grup sulfonowych i są bardziej efektywne od superplastyfikatorów typu SMF i SNF, pozwalając na redukcję ilości wody nawet do 40%. Mechanizm działania superplastyfikatorów polikarboksylanowych (PC) jest bardziej złożony od superplastyfikatorów tradycyjnych i związany jest równocześnie z efektem elektrostatycznego odpychania ziaren cementu oraz ich dyspersją wywołaną hydratacją łańcuchów bocznych w środowisku wodnym zaczynu cementowego. Z kolei, woda uwolniona w wyniku dyspersji ziaren umożliwia oddziaływanie na parametry fizyczne świeżych zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych, a także stwardniałych tworzyw cementowych [10, 11, 19].

Superplastyfikatory modyfikują właściwości świeżych zaczynów, zapraw i mieszanek betonowych poprzez wywieranie wpływu na ich właściwości reologiczne zależne m.in. od: składu fazowego, powierzchni właściwej i rodzaju stosowanego cementu, obecności dodatków mineralnych, kierunku przebiegu reakcji hydratacji, stosunku w/c. W przypadku stwardniałych zapraw i betonów obecność superplastyfikatorów w ich składzie wpływa na mikrostrukturę tworzywa cementowego zależną od stopnia napowietrzenia czy rodzaju i ilości tworzących się produktów hydratacji cementu [11-15].

Domieszki napowietrzające stosowane są w celu zwiększenia mrozoodporności oraz trwałości zapraw i betonów. W czasie mieszania wytwarzają one dużą liczbę bardzo drobnych pęcherzyków powietrza o średnicy 20÷250 μm i równomiernie rozmieszczonych w odległości 150÷200 μm . Pęcherzyki te w stwardniałym betonie przerywają ciągłość kapilar, zmniejszając podciąganie kapilarne wody. Ponadto woda, zamarzając w kapilarach, przy zwiększaniu swej objętości może wciskać się do pustych pęcherzyków, co zapobiega rozsadzaniu betonu [3, 5, 9, 12, 15].

Domieszki przyspieszające wiązanie skracają czas do przejścia mieszanki betonowej ze stanu plastycznego w stwardniały, natomiast ich działanie polega na zwiększeniu szybkości reakcji zachodzących w zaczynie cementowym. Stosowane są jako sole w postaci: azotanów, azotynów, glinianów oraz soli związków organicznych [3, 11, 12, 15].

W pracy podjęto badania, których celem było wykazanie różnic w efektywności działania domieszek chemicznych, dostępnych na rynku krajowym o podobnym i odmiennym działaniu, w zaczynach i zaprawach cementowych. Domieszki pochodziły od różnych producentów i stosowane były w ilości przez nich zalecanej. Domieszki te były pochodnymi

związków organicznych odpowiednio o działaniu: napowietrzającym, napowietrzająco-uplastyczniającym, uszczelniającym, przyspieszającym czas wiązania oraz upłynniającym.

2. Materiały i metody badań

Zaczyny i zaprawy cementowe wykonano na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 196-3: „Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”. Skład chemiczny i właściwości cementu portlandzkiego CEM I 42,5 przedstawiono w tablicy 1.

Do wykonania zaczynów i zapraw cementowych użyto 11 różnych domieszek chemicznych wykazujących działanie napowietrzające, napowietrzająco-uplastyczniające, uszczelniające, przyspieszające wiązanie oraz upłynniające, których skład chemiczny, charakter działania i zalecane przez producenta dozowanie (przyjęte w pracy) przedstawiono w tablicy 2.

Jako kruszywo stosowano piasek normowy o uziarnieniu od 0 do 2 mm, który został wysuszony do stałej masy. W zaczynach i zaprawach, bez i z udziałem domieszek chemicznych, zachowano stałą konsystencję regulowaną ilością wody (tablica 3, rys. 1 i 4).

Tablica 1. Parametry fizyczne i skład chemiczny cementu CEM I 42,5 R.

Skład chemiczny i właściwości cementu	Cement Portlandzki CEM I 42,5 R		
	Wymagania wg. PN-EN 197-1	Wyniki oznaczeń	Norma
Zawartość SO ₃ (%)	≤ 4,0	2,95	PN-EN 196-2
Zawartość Cl (%)	≤ 0,1	0,089	PN-EN 196-21
Zawartość rozp. Cr (VI) (ppm)	≤ 2,0	0,18	PN-EN 196-10
Pozostałość nierozpuszczalna (%)	≤ 5,0	0,57	PN-EN 196-2
Straty prażenia (%)	≤ 5,0	3,33	PN-EN 196-2
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a (cm ² /g)	-	4124	PN-EN 196-6
Początek wiązania (min)	≥ 60	184	PN-EN 196-3
Koniec wiązania (min)	-	242	PN-EN 196-3
Zmiana objętości (mm)	≤ 10	1,0	PN-EN 196-3
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach (MPa)	≥ 20	30,1	PN-EN 196-1
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach (MPa)	≥ 42,5 ≤ 62,5	60,2	PN-EN 196-1

W pracy podjęto badania mające na celu wykazanie wpływu domieszek chemicznych, pochodnych różnych substancji chemicznych (tablica 2) o podobnym i różniącym się charakterze działania, na właściwości zaczynów i zapraw cementowych.

W tym celu wykonano zaczyny cementowe bez i z udziałem domieszek chemicznych, w których ilość wody dobrano metodą doświadczalną tak, aby uzyskać jednakową konsystencję zaczynów odpowiadającą konsystencji normowej. Skład zaczynów i wyniki badań konsystencji normowej oraz wodożądności cementu w zaczynach (bez i z udziałem domieszek chemicznych), wykonanych zgodnie z PN-EN 196-3: „Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”, przedstawiono w tablicy 3 oraz na rys. 1.

Ponadto określono początek, koniec i całkowity czas wiązania cementu CEM I 42,5R w zaczynach bez i z udziałem domieszek chemicznych zgodnie z wytycznymi

PN-EN 196-3: „Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości”. Zaprawy przygotowano zachowując stałą konsystencję wyznaczoną metodą opadu stożka Nowikowa ($5 \pm 0,5$ cm). Stwardniałe zaprawy cementowe badano na normowych próbkach o wymiarach 40 mm x 40 mm x 160 mm. Wytrzymałość na ściskanie badanych zapraw wykonano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN B-04500: „Zaprawy budowlane – Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych” i określono po 2, 14 oraz 28 dniach dojrzewania.

Tablica 2. Domieszki chemiczne stosowane do badań.

Oznaczenie domieszki	Substancja aktywna – baza chemiczna	Działanie domieszki	Stosowana ilość [%]
D1	Sól sodowa alkilowych pochodnych kwasu benzenosulfonowego	Napowietrzająco-uplastyczniające	0,03
D2	Sól sodowa kwasu toluenosulfonowego	Napowietrzająco-uplastyczniające	0,2
D3	Sól sodowa kwasu toluenosulfonowego i dodecylosulfonowego	Napowietrzające	0,03
D4	Sól sodowa kwasu dodecylosulfonowego	Napowietrzające	0,03
D5	Pochodne soli sulfonowanych polimerów	Napowietrzające	0,6
D6	Sól sodowa kwasu alkilobenzenosulfonowego	Napowietrzające	0,6
D7	Sól sodowa polikondensatów formaldehydowych kwasu betanaftalenosulfonowy i wodorotlenku sodu	Uszczelniające	2,5
D8	Sól sodowa polikondensatów formaldehydowych kwasu betanaftalenosulfonowego	Uplastyczniające	2,0
D9	Sól sodowa polikondensatów formaldehydowych kwasu betanaftalenosulfonowy i wodorotlenku sodu	Przyspieszające wiązanie	2,0
D10	Eter polikarboksylanowy	Uplynnijające	0,8
D11	Eter polikarboksylanowy	Uplynnijające	0,8

Zmiany liniowe zapraw określono w aparacie Graff-Kauffmana wg. PN-B-19707:2013 po 3, 7, 14 i 28 dniach dojrzewania zapraw. Próbkę w całym okresie badania dojrzewały w kąpeli wodnej. Z kolei nasiąkliwość badanych zapraw wyznaczono wg PN-EN 13755:2008 po okresie 28 dni dojrzewania.

3. Wyniki badań

Ilość wody niezbędna do określenia wodożądności cementu w zaczynie bez i z udziałem różnych domieszek chemicznych wyznaczono metodą prób i błędów, zachowując stałą konsystencję – wynoszącą 6 ± 2 mm (tablica 3).

Badania wykazały, że skuteczność działania domieszek chemicznych w zaczynach cementowych z cementu CEM I 42,5 R była różna i zależna od ich ilości, mechanizmu działania oraz rodzaju pochodnej chemicznej na bazie, której syntezowano domieszki (tablica 2, rys. 1).

Wskazują na to wyniki badań wodożądności, które uwidaczniają różnice w ilości wody niezbędnej do utrzymania jednakowej (normowej) konsystencji zaczynów wykonanych

z cementu CEM I 42,5 R, zależne od rodzaju stosowanej domieszki. Najmniejszą ilość wody wymagały zaczyny w obecności 0,8% mas. domieszek upłynniających D10 i D11 (Z11 i Z12). Wodożądność cementu przy użyciu tych domieszek była najmniejsza i wyniosła odpowiednio 20 i 20,8%. Jest to spowodowane, tym, że domieszki: D10 oraz D11 to superplastyfikatory polikarboksyłanowe najnowszej generacji o dużej skuteczności działania, dzięki czemu ich zastosowanie pozwoliło na znaczne (o ok. 33,3%) ograniczenie ilości wody niezbędnej do uzyskania konsystencji takiej samej jak dla zaczynu normowego.

Tablica 3. Wodożądność cementu i ilość wody niezbędna do uzyskania jednakowej konsystencji (6+/-2 mm) zaczynów cementowych bez i z udziałem domieszki chemicznej.

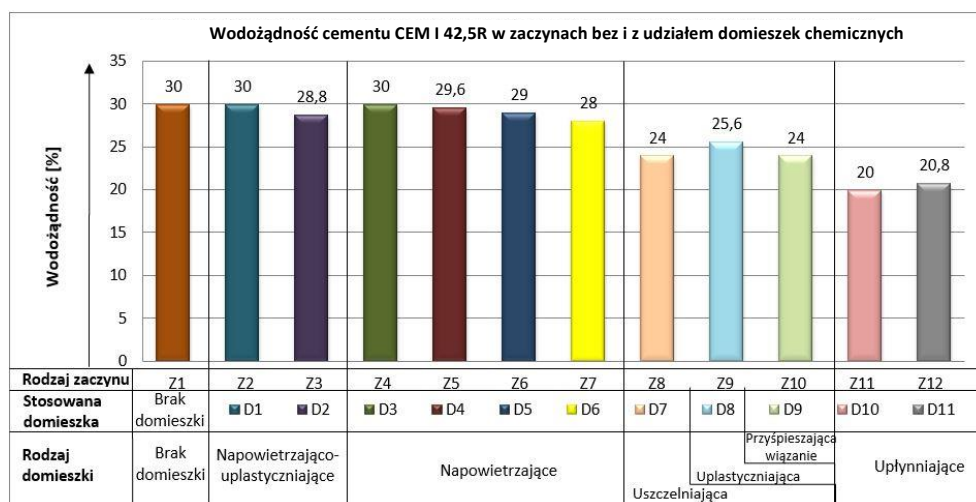
Oznaczenie zaczynu	Rodzaj zaczynu	Ilość domieszki [%]	Ilość wody [ml]	Wodożądność [%]	Konsystencja [mm]
Z1	100% CEM I 42,5	-	150	30	4
Z2	CEM I +D1	0,03	150	30	8
Z3	CEM I +D2	0,2	144	28,8	4
Z4	CEM I +D3	0,03	150	30	8
Z5	CEM I +D4	0,03	148	29,6	4
Z6	CEM I +D5	0,6	145	29	8
Z7	CEM I +D6	0,6	140	28	8
Z8	CEM I +D7	2,5	120	24	4
Z9	CEM I +D8	2,0	128	25,6	5
Z10	CEM I +D9	2,0	120	24	4
Z11	CEM I +D10	0,8	100	20	4
Z12	CEM I +D11	0,8	104	20,8	4

Z kolei w obecności domieszek D7, D8 i D9 obserwowano zwiększone zapotrzebowanie cementu CEM I 42,5R na wodę (w zaczynach Z8, Z9 i Z10), którego wodożądność była na zbliżonym poziomie i wahała się od ok. 24 do 25,6%. Taki efekt wynika, nie tyle ze zdolności tych domieszek do redukcji ilości wody, ile ze zwiększonej ilości ich stosowania, która wynosiła 2% mas. dla domieszek D8 i D9, a dla domieszki D7 nawet 2,5% mas. w stosunku do masy cementu. Należy także podkreślić, że domieszki te różniły się charakterem działania, który był odpowiednio: uplastyczniający dla domieszki D8, przyspieszający czas wiązania dla domieszki D9 i uszczelniający w przypadku domieszki D7. Natomiast domieszki: D2, D4, D5 i D6 wykazały znacznie mniejszy wpływ na redukcję ilości wody w zaczynach Z3, Z5, Z6 i Z7, co może być podyktowane zarówno napowietrzająco-uplastyczniającym (D2), jak i napowietrzającym (D4, D5 i D6) charakterem ich działania, a także niewielką ilością ich stosowania (od 0,03 do 0,6% mas.) zalecaną przez producenta. Wodożądność cementu w tych zaczynach (Z3, Z5, Z6 i Z7) była na zbliżonym poziomie i wyniosła ok. 28÷29%.

Natomiast domieszki D1 i D3 w zaczynach Z2 i Z4 wykazały najmniejszą redukcję ilości wody spośród wszystkich. Potwierdziły to wyniki badań wodożądności, które były dokładnie na takim samym poziomie (30%) jak w przypadku cementu CEM I w zaczynie Z1 (bez udziału domieszki) (por. rys. 1). Domieszki te charakteryzują się odpowiednio napowietrzająco-uplastyczniającym i napowietrzającym działaniem (tablica 2), a zalecana ilość ich stosowania podana przez producenta wynosi zaledwie 0,03% mas. Jak wskazują uzyskane wyniki badań zastosowanie domieszek: D1 – o działaniu napowietrzająco-uplastyczniającym i D3 – o działaniu napowietrzającym, nie prowadzi do redukcji ilości

wody tak jak w przypadku D2 oraz D4, D5 i D6 o analogicznym kierunku działania, w przypadku których możliwe było zmniejszenie ilości wody na poziomie od 4 do 7%.

Powyższe wyniki wskazują, że stosowanie domieszek chemicznych, nie może ograniczać się do ich wyboru uwzględniającego wyłącznie kierunek (mechanizm) ich działania, zależny od rodzaju stosowanej domieszki, ale musi być poprzedzone badaniami wstępnymi na podstawie, których można ocenić skuteczność i korzyści stosowania domieszek do zaczynów, zapraw czy betonów.

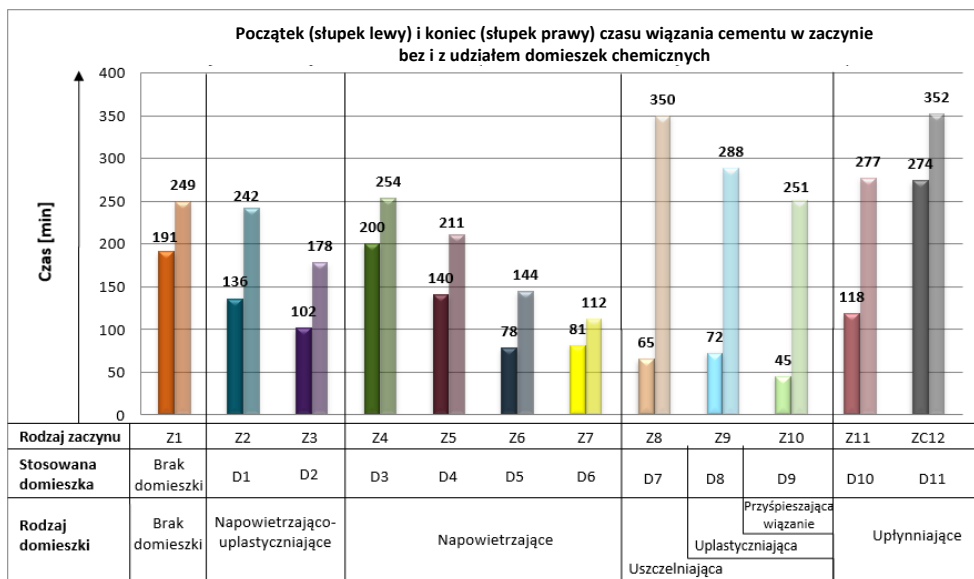


Rys. 1. Wodożądność cementu CEM I 42,5R w zaczynach bez i z udziałem domieszek chemicznych o różnym charakterze działania.

Fig. 1. The water demand of cement CEM I 42,5R in the pastes without and with the use of chemical admixtures with different effect.

Analiza wyników badań początku, końca i całkowitego czasu wiązania cementu CEM I, bez i z udziałem domieszek chemicznych (rys. 2), wykazała, że w przypadku stosowania kilku domieszek o takim samym charakterze działania (np. napowietrzająco-uplastyczniającym, napowietrzającym czy upłynn timer) widać wyraźne różnice pomiędzy początkiem i końcem czasu wiązania cementu w zaczynach z ich udziałem, co bezpośrednio wskazuje na istotną rolę wyboru domieszki zależną od jej składu chemicznego opartego na pochodnej organicznej.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że najdłuższym początkiem czasu wiązania charakteryzował się cement portlandzki CEM I w zaczynie zawierającym domieszkę upłynn timer D11 i napowietrzającą D3. Początek wiązania cementu w zaczynie Z12 z domieszką upłynn timer D11 obserwowano po 274 min., a jego koniec po 352 min., co stanowiło opóźnienie początku wiązania o 83 minuty i jednocześnie wydłużenie końca wiązania o 103 min. w porównaniu do „czystego” cementu bez użycia domieszki. Natomiast początek wiązania cementu w zaczynie (Z4) zawierającym domieszkę D3 nastąpił po 200 min. i był o 9 minut wydłużony w porównaniu z początkiem wiązania „czystego” cementu CEM I. Odwrotny efekt obserwowano w obecności domieszek napowietrzająco-uplastyczniających: D1 i D2 oraz napowietrzających: D4, D5 i D6, a także upłynn timer D10, których zastosowanie przyspieszyło wiązanie cementu o ok. 50÷100 min. w porównaniu z samym cementem.



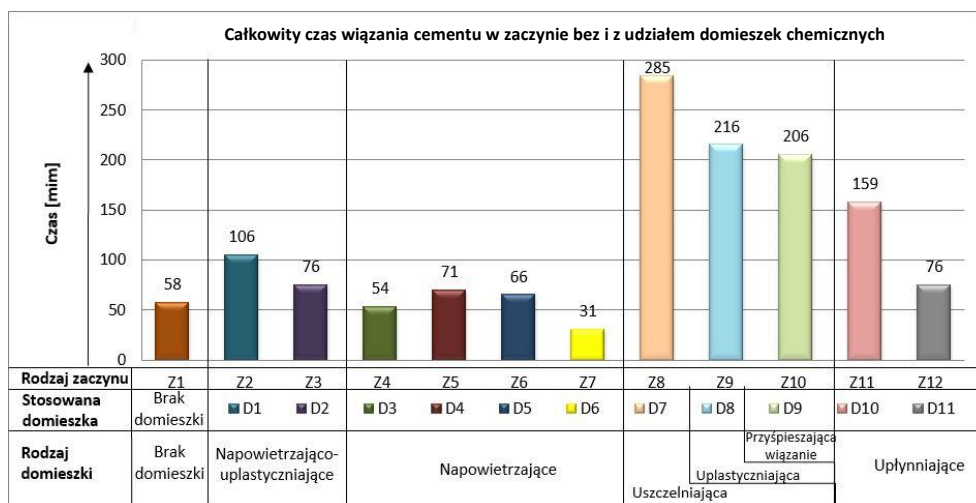
Rys. 2. Początek i koniec czasu wiązania cementu portlandzkiego CEM I 42,5 bez i z udziałem domieszek chemicznych.

Fig. 2. The beginning and end of binding time of Portland cement CEM I 42.5 without and with the participation of chemical admixtures.

Przyspieszone w czasie rozpoczęcie wiązania cementu było także charakterystyczne w obecności domieszek wykazujących działanie uszczelniające – D7, uplastyczniające – D8 i przyspieszające wiązanie – D9. Przy czym w obecności domieszki D9, zgodnie z jej kierunkiem działania o przyspieszonym wiązaniu, początek wiązania cementu obserwowano już po 45 min., czyli aż o 146 minut wcześniej niż w przypadku tylko cementu CEM I. Natomiast w obecności domieszki uszczelniającej D7 początek wiązania cementu obserwowano po 65 min., a w obecności domieszki uplastyczniającej D8 – po 72 min. wiązania, czyli odpowiednio o 126 i 119 minut wcześniej niż w przypadku samego cementu CEM I.

Na podstawie wyników badań całkowitego czasu wiązania cementu CEM I bez i w obecności domieszek chemicznych (rys. 3) można stwierdzić, że najdłuższym czasem wiązania charakteryzował się cement w zaczynie Z9 z udziałem domieszki uplastyczniającej D8 (216 min.), a także w obecności domieszki przyspieszającej wiązanie D9 w Z10 (206 min.) i w zaczynie Z8 (285 min.) z domieszką uszczelniającą D7.

Natomiast w obecności domieszek: uszczelniającej – D7, uplastyczniającej – D8 i przyspieszającej wiązanie – D9 całkowity czas wiązania wydłużył się kolejno o 227 min. w zaczynie Z8, o 158 min. w zaczynie Z9 i o 148 min. w zaczynie Z10 w stosunku do całkowitego czasu wiązania cementu bez użycia domieszek. Nieco krótszym czasem wiązania charakteryzowały się zaczyny z udziałem domieszek napowietrzających: D5 – 66 min., D4 – 71 min., napowietrzająco-uszczelniających: D2 – 76 min., D1 – 106 min. oraz upłynniającej D11 – 76 min., w przypadku których całkowity czas wiązania był dłuższy od 8 do 48 minut w porównaniu z czasem wiązania samego cementu CEM I.



Rys. 3. Całkowity czas wiązania cementu portlandzkiego CEM I 42,5 bez i z udziałem domieszek chemicznych.

Fig. 3. Total setting time of Portland cement CEM I 42.5 without and with the participation of chemical admixtures.

Najkrótszym czasem wiązania charakteryzował się cement w zaczynach z udziałem domieszek o charakterze napowietrzającym: D6 – 31 min. i D3 – 54 min., w obecności których zakończenie wiązania cementu nastąpiło odpowiednio o 27 minut (Z7) i o 4 minuty (Z4) wcześniej niż w przypadku cementu CEM I bez użycia domieszek.

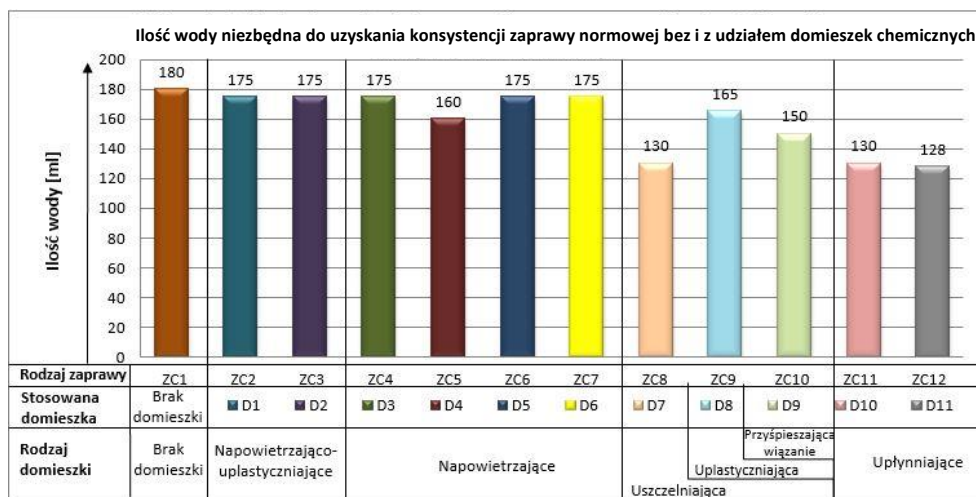
W pracy wykazano, że wszystkie zaprawy, niezależnie od rodzaju stosowanej domieszki, wymagały redukcji ilości wody, w celu utrzymania jednakowej, założonej konsystencji (takiej samej jak dla zaprawy kontrolnej z cementu CEM I), wyznaczonej opadem stożka Nowikowa na poziomie $5 \pm 0,5$ cm (rys. 4).

I tak, najmniejszej ilości wody wymagały zaprawy ZC12 (128 ml) i ZC11 (130 ml) zawierające domieszki upłynniające D11 i D10 – na bazie eteru polikarboksyłanowego. Tak duża redukcja ilości wody na poziomie ok. 29 i 28% w zaprawach ZC12 i ZC11 wskazuje na bardzo silne, lecz na zróżnicowanym poziomie działanie upłynniające użytych domieszek (D10 i D11), przy jednocześnie takim samym ich dozowaniu w ilości 0,8% mas. – zalecanym przez ich producentów. Ze względu na takie same pochodne użyte do syntezy tych superplastyfikatorów, różnice w uzyskanych wynikach mogą sugerować, że przy ich produkcji zastosowano różne stężenia procentowe substancji bazowej, które mogą różnić się w zakresie nawet od 20 do 40%.

W przypadku zaprawy ZC8, zawierającej domieszkę uszczelniającą D7, ilość wody wymaganej do zachowania konsystencji zaprawy normowej okazała się taka sama jak w przypadku zastosowania domieszek o działaniu upłynniającym (D10 i D11) i wynosiła 130 ml. Tak duża redukcja ilości wody, w przypadku zastosowania domieszki uszczelniającej, może wynikać ze zwiększonej aż do 2,5% mas. ilości jej dozowania wskazanej przez producenta.

Z kolei zastosowanie domieszek: uplastyczniającej – D8 i przyspieszającej czas wiązania – D9 wymagało użycia większej ilości wody, która była na zbliżonym poziomie i wynosiła odpowiednio 165 i 150 ml.

Spośród domieszek o charakterze napowietrzającym (D3, D4, D5 i D6) tylko zastosowanie domieszki D4 na bazie soli sodowej kwasu dodecylosulfonowego pozwoliło na zmniejszenie ilości wody do 160 ml w zaprawie ZC5.

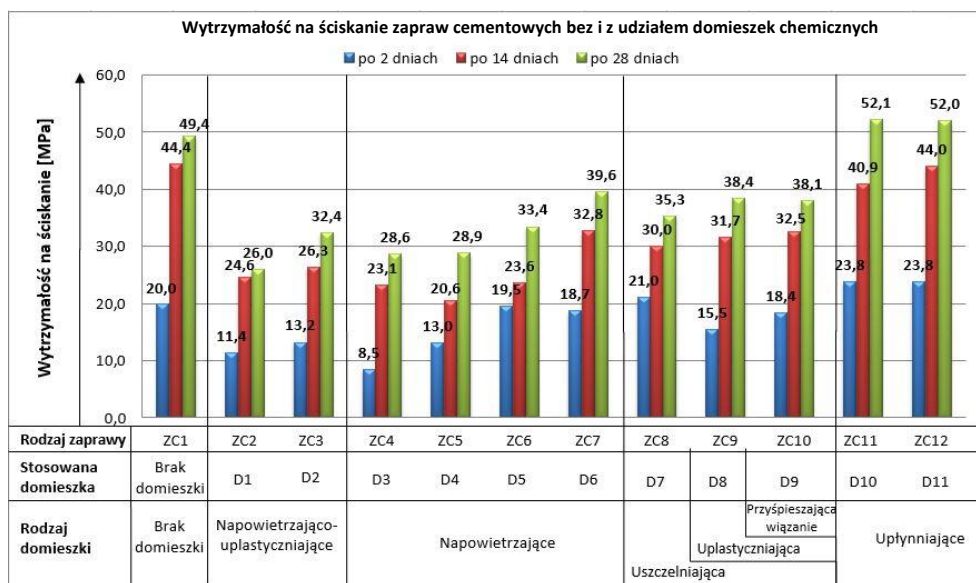


Rys. 4. Ilość wody niezbędna do uzyskania konsystencji zaprawy normowej dla zapraw z cementu CEM I 42,5 R, bez i z udziałem domieszek chemicznych.
Fig. 4. Amount of water necessary to obtain the consistency of a standard mortar for the mortars with cement CEM I 42.5 R without and with the participation of chemical admixtures.

Natomiast w przypadku pozostałych trzech domieszek napowietrzających (D3, D5 i D6), pomimo zastosowania do ich syntezy różnych pochodnych kwasu sulfonowego, ilość wody niezbędna do uzyskania konsystencji zaprawy normowej była na identycznym poziomie jak w przypadku domieszek napowietrzająco-uplastyczniających (D1 i D2) – stosowanych jako aromatyczne pochodne kwasu sulfonowego i wynosiła 175 ml, czyli była tylko o 5 ml mniejsza niż w przypadku zaprawy kontrolnej ZC1 (rys. 4).

Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano związek pomiędzy całkowitym czasem wiązania cementu (rys. 3) i stopniem redukcji ilości wody w zaczynach i zaprawach z udziałem zastosowanych domieszek chemicznych (tablica 3, rys. 4), a przyrostem ich wytrzymałości na ściskanie (rys. 5).

I tak, spośród domieszek D1 i D2 o takim samym kierunku działania (napowietrzająco-uplastyczniającym), domieszka D2 (na bazie soli sodowej kwasu toluenosulfonowego), w obecności której obserwowano krótszy czas wiązania (rys. 3) i jednocześnie większą redukcję ilości wody w zaczynie Z3 (tablica 3), spowodowała większy przyrost wytrzymałości na ściskanie w zaprawie cementowej ZC3 niż domieszka D1 (na bazie soli sodowej alkilowych pochodnych kwasu benzenosulfonowego) w zaprawie ZC2 (rys. 5). Z kolei, wyniki badań nasiąkliwości wskazują na odwrotny efekt, tj. większą nasiąkliwość zaprawy ZC3 z domieszką D2 niż w obecności domieszki D1 (w zaprawie ZC2).

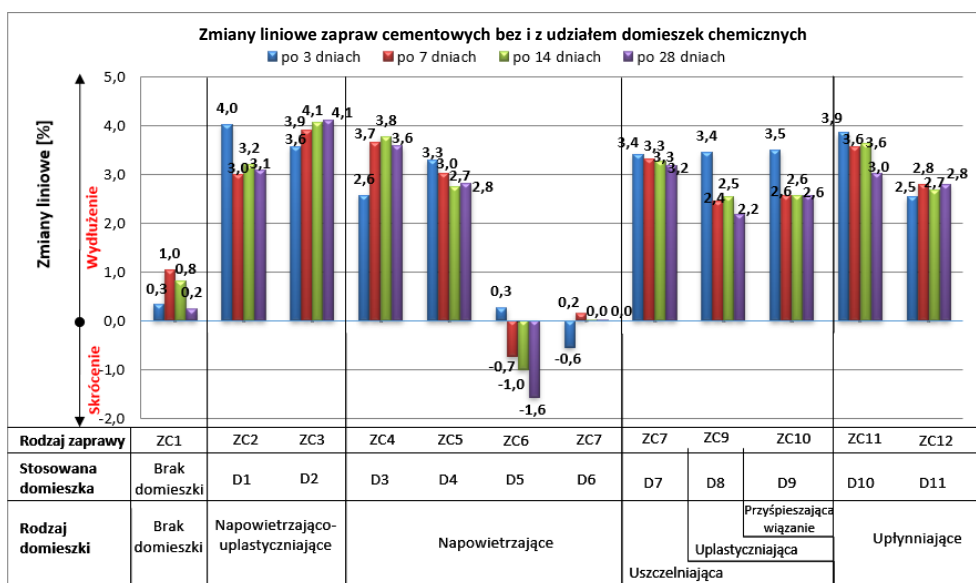


Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie po 2, 14 i 28 dniach dojrzewania dla zapraw z cementu CEM I 42,5 R, bez i z udziałem domieszek chemicznych.

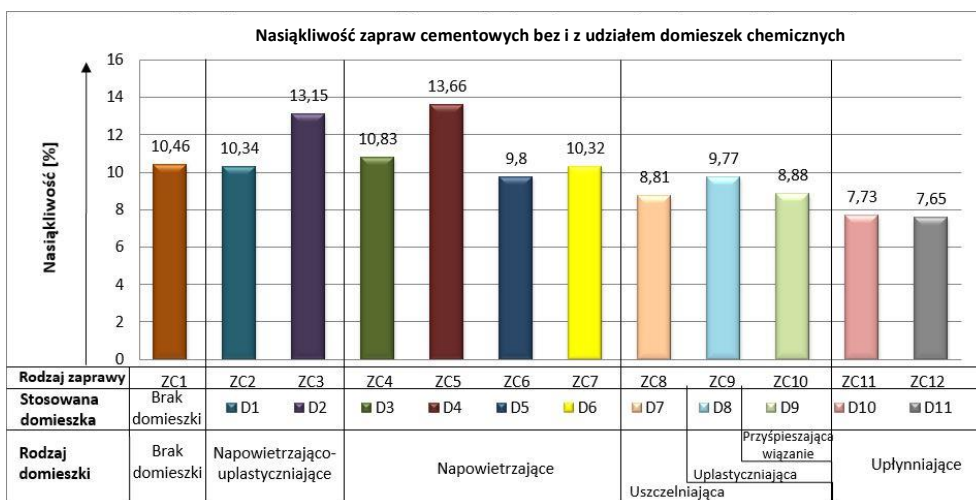
Fig. 5. Compressive strength after 2, 14 and 28 days of curing for the mortars with cement CEM I 42.5 R without and with the participation of chemical admixtures.

Większa nasiąkliwość zaprawy ZC3 powiązana z większymi zmianami liniowymi obserwowanymi w kierunku wydłużenia jej rozmiarów, może sugerować większą porowatość zaprawy ZC3, w porównaniu z zaprawą ZC2 w obecności domieszki D1, dla której obserwowano mniejszą nasiąkliwość i mniejsze zmiany liniowe, szczególnie w okresie od 7 do 28 dni dojrzewania (rys. 6). Większa porowatość zaprawy z domieszką D2 może wynikać z większej ilości dozowania tej domieszki (0,2%) w stosunku do ilości domieszki D1 (0,03%) użytej do zaprawy ZC2. Różnice w ilości stosowania tych domieszek są podyktowane zaleceniami podanymi przez ich producentów (tablica 2) i jak wykazano, może to prowadzić do różnic w nasiąkliwości i zmianach liniowych tworzyw cementowych.

Następnie w obecności kolejnych czterech domieszek z grupy o działaniu napowietrzającym, tj. domieszki D3 (na bazie soli sodowej kwasu toluenosulfonowego i dodecylosulfonowego), domieszki D4 (na bazie soli sodowej kwasu dodecylosulfonowego), domieszki D5 (na bazie soli sulfonowanych polimerów) oraz domieszki D6 (na bazie soli sodowej alkilobenzenosulfonowego), obserwowano w zaprawach ZC4, ZC5, ZC6 i ZC7 analogiczną zależność prowadzącą do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zapraw w kierunku: $ZC4 < ZC5 < ZC6 < ZC7$ wraz z nieznaczną redukcją ilości wody oraz krótszym czasem wiązania cementu w zaczynach z udziałem tych domieszek. Domieszki te, pomimo tego samego działania (napowietrzającego), wykazały różny kierunek zmian liniowych, który w obecności domieszek D3 i D4 wiązał się z wydłużeniem rozmiarów zapraw.



Rys. 6. Zmiany liniowe zapraw z cementu CEM I 42,5 R bez i z udziałem domieszek chemicznych.
Fig. 6. Linear changes of mortars with cement CEM I 42.5 R without and with the participation of chemical admixtures.



Rys. 7. Nasiąkliwość zapraw z cementu CEM I 42,5 R bez i z udziałem domieszek chemicznych.
Fig. 7. Absorbency of mortars with cement CEM I 42.5 R without and with the participation of chemical admixtures.

Natomiast odwrotny efekt związany ze zmianami liniowymi (w kierunku skrócenia wymiarów próbek z zapraw) obserwowano w obecności domieszki D5, które wyniosły 1,6% po 28 dniach dojrzewania zaprawy ZC6, a w obecności domieszki D6 – 0,6% już po 3 dniach

dojrzwiania zaprawy ZC7. Ponadto zaprawy te wykazały znaczne różnice w nasiąkliwości, która w obecności domieszek D4 i D6 była większa niż w obecności domieszek D3 i D5, pomimo takiej samej ilości ich dozowania wskazanej przez producenta, tj. 0,03% dla D3 i D4 oraz 0,6% dla domieszek D5 i D6.

W przypadku domieszek upłynniających D10 i D11 (na bazie eteru polikarboksyłanowego) pochodzących od różnych producentów wykazano, że wytrzymałość na ściskanie zaprawy ZC11 jest mniejsza niż w przypadku zaprawy ZC12. Także zmiany liniowe obserwowane dla zaprawy ZC12 w obecności domieszki D11 są mniejsze i niż w zaprawie ZC11 w obecności domieszki D10, przy czym kierunek obserwowanych zmian liniowych jest taki sam i prowadzi do wydłużenia wymiarów badanych zapraw (rys. 6). Natomiast nasiąkliwość zaprawy ZC12 jest mniejsza o ok. 1% niż w przypadku zaprawy ZC11 z domieszką D10 (rys. 7).

4. Podsumowanie i wnioski

Wykonane w pracy badania wykazały, że efektywność działania domieszek chemicznych w zaprawach cementowych jest zależna od mechanizmu ich działania (co dokładnie przedstawiono w części literaturowej), a także może być dodatkowo uwarunkowana rodzajem i stężeniem związków organicznych stosowanych do produkcji domieszek.

Generalnie wykazano, że im krótszy był czas wiązania cementu i im większa była redukcja ilości wody w zaczynie, tym wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano w przypadku zapraw zawierających domieszki chemiczne, wykazujące różny kierunek działania. W związku z powyższym najlepszą poprawę właściwości użytkowych zapraw wykazaną poprzez ich zwiększoną wytrzymałość na ściskanie, nieznaczne zmiany liniowe oraz mniejszą nasiąkliwość, uzyskano w obecności domieszek upłynniających, a nieco gorszą w obecności domieszki przyspieszającej czas wiązania, uplastyczniającej, uszczelniającej i napowietrzającej. Natomiast najmniej korzystny wpływ na poprawę właściwości użytkowych zapraw obserwowano w obecności domieszek napowietrzająco-uplastyczniających. Wykazaną na podstawie otrzymanych wyników skuteczność działania domieszek chemicznych w zaprawach cementowych, różniących się kierunkiem stosowania, można ogólnie wyrazić za pomocą następującego szeregu: D10, D11 > D9 > D8 > D7 > D6, D5, D4, D3 > D2, D1. Wynika stąd, że w praktyce wybór domieszki chemicznej do zaprawy w celu poprawy jej parametrów użytkowych musi bezpośrednio wiązać się z kierunkiem jej stosowania (tj. upłynniającym, przyspieszającym wiązanie, uplastyczniającym, uszczelniającym czy napowietrzającym).

Z kolei spośród domieszek o tym samym działaniu, lecz pochodzących od różnych producentów, mogą one wykazywać różną skuteczność działania, co potwierdziły różnice w wynikach badań właściwości fizycznych zarówno w przypadku zaczynów jak i zapraw cementowych z udziałem tych domieszek.

Reasumując należy pamiętać, że w praktyce przy wyborze domieszki nie można ograniczać się tylko do sugerowanego przez producenta kierunku ich stosowania (upłynniający, napowietrzający, uszczelniający itp.). Wskazują na to znaczne różnice właściwości tworzyw cementowych potwierdzone uzyskanymi wynikami badań: wodozadržności oraz czasu wiązania cementu, a także wytrzymałości na ściskanie, nasiąkliwości i zmian liniowych wymiarów zapraw, które w przypadku domieszek o tym samym działaniu, były zależne od tzw. bazy chemicznej stanowiącej pochodną związków organicznych stosowanych do syntezy domieszek, czy ilością dozowania domieszki. Dlatego w praktycznych zastosowaniach sugerowanie się tylko kierunkiem stosowania danej

domieszki może przynieść zarówno negatywne efekty, jak i zaskakująco korzystne w stosunku do oczekiwanych, czego potwierdzeniem są uzyskane wyniki badań.

Literatura

- [1] Aïtcin, P.C.: Cements of yesterday and today. *Concrete of tomorrow*, *Cement and Concrete Research*, 30, 9 (2000), 1349-1359.
- [2] Aïtcin, P.C.: Admixtures: essential components of modern concrete. *Cement-Wapno-Beton*, 5 (2006), 227-284.
- [3] Kucharska, L.: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, *Cement-Wapno-Beton*, 2 (2000), 46-61.
- [4] Jasiczak, J., Mikołajczak, P.: *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych.*, WPP, Poznań, 1997.
- [5] Czarnecki, L.: Domieszki do betonu – możliwości i ograniczenia, *Budownictwo Technologie Architektura*, *Polski Cement*, Zeszyt specjalny: Domieszki do betonu, (2003), 4-6.
- [6] Gołaszewski, J., Ponikiewski, T., Wilk-Łakota, K.: Wpływ domieszek na wybrane właściwości betonów SCC, *Magazyn Autostrady*, 6 (2014), 42-45.
- [7] PN-EN 934-2 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie”.
- [8] Agarwal, S.K., Irshad Masood, U., Malhotra, S.K.: Compatibility of superplasticizers with different cements, *Construction and Building Materials*, 14 (2000), 253-259.
- [9] Szruba, M.: Domieszki chemiczne i dodatki modyfikujące właściwości betonu. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, 2 (2016), 22-27.
- [10] Borsoi, A., Collepardi, S., Coppola, L., Troli, R., Collepardi, M.: Advances in superplasticizers for concrete mixtures, *II Cemento*, 69, 3 (1999), 234-244.
- [11] Kurdowski, W.: *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
- [12] Gołaszewski, J.: Ekonomiczne i ekologiczne aspekty stosowania domieszek do betonu, *Magazyn Autostrady*, 6 (2015), 20-25.
- [13] Chandra, S., Björnström, J.: Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars – Part I. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002), 1605-1611.
- [14] Ramachandran, V.S., Malhotra, V.M.: *Superplasticizers. Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science and Technology.*, Ed.: V.S. Ramachandran, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 4, 1984, 211-268.
- [15] Łukowski, P.: *Domieszki do zapraw i betonów*. Wydawnictwo Polski Cement, Kraków 2003.
- [16] Coppola, L., Erali, E., Troli, R., Collepardi, M.: Blending of acrylic superplasticizer with naphthalene, melamine or lignosulfonate-based polymers. *Proc. of the 5th Canmet/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Ed.: Malhotra, V.M., American Concrete Institute, Detroit, 173, 1997, 203-224.
- [17] Collepardi, M., Corradi, M., Baldini, G., Pauri, M.: Influence of sulfonated naphthalene of the fluidity of cement pastes, *7th ICCO*, Paris III, VI, 1980, 20-25.
- [18] Grzeszczyk, S.: *Reologia zawiesin cementowych*, *Studia z zakresu inżynierii*, 47, KILiW PAN, IPPT, Warszawa, 1999.
- [19] Grzeszczyk, S., Janowska-Renkas, E.: Wpływ superplastyfikatorów o różnym mechanizmie działania na właściwości zaczynów i zapraw cementowych, *XLVII Konferencja Naukowa KIIIW PAN i KN PZITB*, Krynica, 2001.

- [20] Fan, W., Stoffelbach, F., Rieger, J., Regnaud, L., Vichot, A.: Bresson, B., Lequeux, N.: A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012), 166-172.
- [21] Bürge, T.A.: Mode of action of superplasticizers. Proc. of the 6th Canmet/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ed.: Malhotra, V.M., American Concrete Institute, Nice, 195, 2000, 101-125.
- [22] Flatt, R.J., Zimmermann, J., Hampel, C., Kurz, C., Frunz, L., Plassard, C., Lesniewska, E.: The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, Eds.: Holland, T.C., Gupta, P., Malhotra, V.M, 9th Canmet/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, 262, 2009, 153-164.
- [23] Bonen D., Sarkar S.L.: The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*, 25 (1995), 1423-1434.
- [24] Collepari S., Coppola L., Troli R., Collepari M.: Mechanical properties of modified reactive powder concrete. Proc. of the 5th Canmet/ACI Int. Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ed.: Malhotra, V.M., American Concrete Institute, Rome, 173, 1997, 2-21.
- [25] Janowska-Renkas E.: The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes, *Procedia Engineering* 108, 575-583 (7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering – MATBUD'2015).

IMPACT OF CHEMICAL ADMIXTURES WITH DIFFERENT EFFECT ON PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND MORTARS

The presented research is aimed at demonstrating differences in the effectiveness of action between chemical admixtures available on the domestic market with a similar and different course of action in cement pastes and mortars. Admixtures with aeration, plasticizing, sealing, acceleration of setting time, and liquefaction effect came from different manufacturers and were used in the amount recommended by them.

It has been shown that, in the case of chemical admixtures with different direction of effect, their effectiveness in cement mortars is conditioned by the mechanism of their action. However, for the admixtures with the same direction of action, but coming from different manufacturers, the decisive influence on their effectiveness in mortars is their dosage amount and the type and concentration of organic compounds used to produce these admixtures.

The greatest improvement in the properties of mortar, demonstrated by their increased compressive strength, slight linear changes and lower absorbability, was obtained in the presence of liquidizing admixtures and slightly inferior in the presence of ones that accelerate setting time, plasticize, seal or aerate. On the other hand, the least beneficial effect on improving the functional properties of mortars was observed in the presence of aeration and plasticizing admixtures.