

Domieszki chemiczne w technologii betonu

Wstęp

Technologia betonu to dziedzina, w której w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat zaszły zmiany wręcz rewolucyjne. Decydowało o tym wiele czynników, takich jak rozwój technologii cementów czy też zastosowanie nowoczesnego oprzyrządowania węzłów. Najważniejszym jednak czynnikiem odpowiedzialnym za rozwój w dziedzinie technologii betonu okazało się zastosowanie na szeroką skalę domieszek chemicznych. Umożliwiło to w sposób niezwykle efektywny kształtować właściwości mieszanki betonowej jak i stwardniałego betonu. Przykładem niech będzie najwyższy budynek świata – Burdż Chalifa w Dubaju. Betonu użytego do budowy tego budynku nie udało się wyprodukować bez użycia domieszek. Podobnie jak wielu budynków i konstrukcji, przy wzroście których stosowano domieszki do betonu.

Historia stosowania domieszek chemicznych do materiałów opartych na spoiwach mineralnych zaczęła się już w starożytności. Poczynając od bitumów stosowanych w Persji i Babilonii, poprzez klej ryżowy używany w Chinach, kazeinę w Egipcie, naturalny lateks w Ameryce Południowej aż do wywarów z liści i todyg bananowców w Afryce. W średniowieczu nie zrezygnowano ze stosowania substancji organicznych. We Włoszech stosowano na przykład krew zwierząt jako dodatek do stiuków. Jeden z XVII wiecznych autorów opisuje szczegółowo użycie krwi jako składnika tynków, podając, których zwierząt krew nadaje się do tego celu, a których nie. Jako jeden ze składników występowało również białko jaja kurzego [1].

Współcześnie stosowanie domieszek do betonu, jak podaje Aitcin, zaczęło się w USA [2]. Jedną z wersji mówi, iż przypadkowo podczas mielenia do cementu dostał się olej wyciekający z uszkodzonego łożyska, co skutkowało napowietrzeniem betonu wykonanego z tego cementu i w konsekwencji doprowadziło do poprawy mrozoodporności betonu [3]. Inna wersja mówi, iż podczas projekto-

wania betonu barwionego sadzą, w celu ujednorodnienia koloru, zastosowano środek dyspergujący stosowany w farbach drukarskich, co poprawiło wygląd betonu i, jak się okazało, również jego trwałość. Dociekliwy projektant poddał beton badaniom mikroskopowym i okazało się, iż posiada on w swojej mikrostrukturze drobne pęcherzyki powietrza [4], które, jak później wykazał Powers, są odpowiedzialne za poprawę mrozoodporności betonu [5]. Abstrahując od szczegółów historycznych, stwierdzić można, iż stosowanie domieszek na skalę przemysłową rozpoczęło się w latach 30. XX wieku. Od tego czasu ilość i asortyment domieszek stosowanych w technologii betonu i zapraw stałe wzrastają [600-8]. Dziś najpowszechniej stosowanymi grupami domieszek do betonu są domieszki dyspergujące (plastyfikatory i upłynniacze) oraz domieszki napowietrzające. One właśnie, jako najważniejsze z punktu widzenia praktycznego, zostaną przedstawione w artykule.

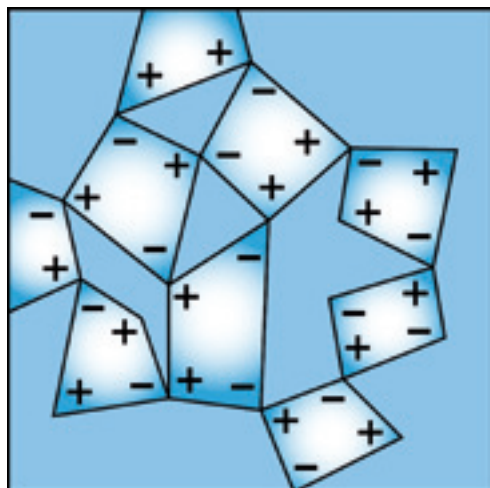
Domieszki dyspergujące

Cement w swojej klasycznej wersji składa się ze zmielonych razem klinkieru portlandzkiego oraz niewielkiej ilości gipsu. Klinkier to materiał polimineralny, którego ziarna składają się przede wszystkim z czterech faz: dwóch krzemianów – alitu i belitu oraz dwóch faz glinianowych – glinianu trójwapniowego i glinożelazianu czterowapniowego. Mielenie klinkieru powoduje gromadzenie się łądek na powierzchni tych faz, przy czym krzemiany łądzą się ujemnie, gliniany zaś dodatnio [2]. W efekcie pojedyncze ziarno posiada obszary naładowane ujemnie oraz obszary naładowane dodatnio. Ziarna klinkieru po wymieszaniu z wodą mają tendencję do flokulacji, tworząc przestrzenne skupiska połączonych ze sobą cząstek (patrz rys. 1). Woda uwięziona pomiędzy ziarnami jest unieruchomiona, przez co cały układ ma tendencję do sztywnienia. Odbija się to na konsystencji zaczynów, zapraw i betonów. Flokulacja utrudnia wbudowywanie mieszanki, co skutkuje większym zapotrzebowaniem energii na przeprowadzenie operacji zagęszczania.

Ideą stosowania domieszek dyspergujących jest rozluźnienie powstałej struktury i rozbicie flokuł. W efekcie ziarna uzyskują swobodę ruchu, zmniejsza się tarcie w układzie, zaś woda początkowo uwięziona między ziarnami będzie uwolniona i będzie mogła tworzyć warstwy poślizgowe pomiędzy ziarnami cementu. Rozluźnienie struktury, zwiększenie ilości wody wolnej skutkujące upłynnieniem układu pozwala na modyfikację właściwości zarówno mieszanki betonowej i/lub stwardniałego betonu. W tym aspekcie wyróżnić można trzy podstawowe efekty stosowania domieszek dyspergujących:

a) upłynnienie mieszanki bez zmiany ilości wprowadzonej wody

Rysunek 1. Schemat flokulacji ziaren cementu w zaczynie [9]



- b) zmniejszenie ilości wody w mieszance przy zachowaniu stałej konsystencji
- c) zmniejszenie ilości cementu przy zachowaniu tego samego współczynnika wodno-cementowego i konsystencji.

Oczywiście, możliwe są wszelkie kombinacje wymienionych wyżej efektów, i tak naprawdę najczęściej tak się dzieje. Wpływ domieszek dyspergujących na właściwości świeżej mieszanki betonowej jest oczywisty – pozwalają one na upłynnienie układu. Co do wpływu na właściwości betonu stwardniałego, to domieszki same w sobie w niewielkim stopniu wpływają na właściwości betonu stwardniałego. Umożliwiają jednak bardzo poważne jego modyfikowanie poprzez redukcję ilości wody w mieszance. Ilość wody w świeżej mieszance betonowej ma znaczenie kluczowe z punktu widzenia właściwości betonu stwardniałego. 1 kg cementu przereaguje w procesie uwadniania z ok. 0,20-0,25 kg wody. Oznacza to, że w 1 m³ betonu zawierającego 300 kg cementu przereaguje ok. 60-75 kg wody ($w/c = 0,2 \div 0,25$). Pozostała woda, która nie weszła w skład produktów hydratacji, odparowuje z materiału, pozostawiając wolne przestrzenie – pory kapilarnie. Osłabiają one materiał oraz stanowią drogę migracji agresywnych mediów ze środowiska w głąb konstrukcji. Ponieważ zdecydowana większość betonów ma stosunek w/c większy niż 0,25, w związku z tym każda ilość wody „zjęta” z mieszanki powoduje zmniejszenie porowatości betonu, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości, zwartości i trwałości materiału. Właśnie redukcja porowatości za pomocą zmniejszenia ilości wody w mieszance jest kluczowa w procesie kształtowania właściwości betonu stwardniałego. Ona właśnie umożliwia uzyskiwanie betonów o średnich, wysokich i bardzo wysokich wytrzymałościach, a jednocześnie ciekłej konsystencji. Możliwości poprawy właściwości betonu związane z redukcją jego porowatości i dodatkowo ewentualnie jej modyfikacja poprzez celowe, kontrolowane napowietrzenie powoduje, że rola innych grup domieszek ulega zmniejszeniu. Dzieje się tak dlatego, że wiele efektów osiąganých z użyciem takich domieszek, jak przyspieszacze, domieszki uszczelniające czy też zwiększające wodoodporność, można osiągnąć właśnie poprzez modyfikację mikrostruktury betonu, używając domieszek dyspergujących i napowietrzających. Decyduje to o dominacji na rynku tych grup domieszek. Domieszki dyspergujące można podzielić na dwie podstawowe grupy: plastyfikatory, inaczej domieszki uplastyczniające, oraz superplastyfikatory, inaczej domieszki upłynniające. Formalnym, normowym rozróżnieniem tych dwóch grup jest efektywność działania danego preparatu. Domieszki, które pozwalają na zmniejszenie ilości wody zarobowej o 5 do 12%, bez zmiany konsystencji, to domieszki uplastyczniające (domieszki redukujące ilość wody), zaś domieszki umożliwiające redukcję ilości wody w mieszance o więcej niż 12% to domieszki upłynniające (domieszki znacznie redukujące ilość wody) [10]. Dodatkowo norma wprowadza wymagania odnośnie wytrzymałości betonu modyfikowanego domieszkami oraz zawartości powietrza w mieszance (maksymalnie 2% obj. większa niż w mieszance kontrolnej) [10].

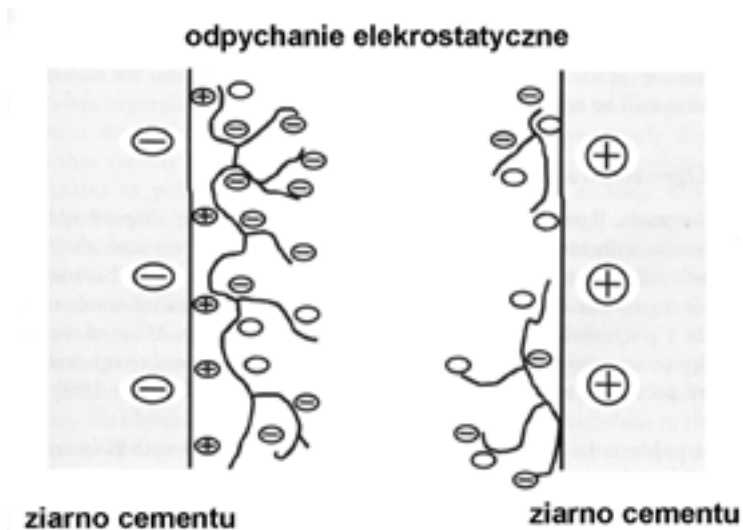


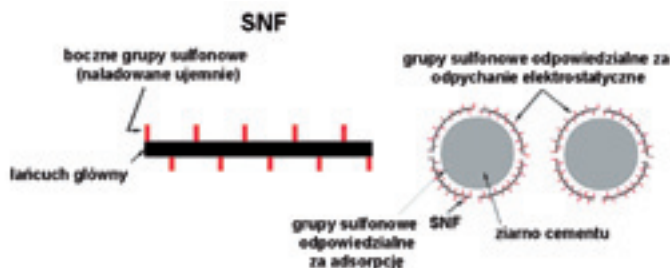
Źródło: Archiwum

Ujęcie normowe, mimo że oparte na kryterium efektywności działania, pokrywa się w dużej mierze z innym podziałem, opartym na właściwościach i mechanizmie działania poszczególnych grup domieszek. Na tej podstawie można podzielić domieszki dyspergujące również na plastyfikatory i superplastyfikatory, a tę drugą grupę dodatkowo na domieszki I generacji, oraz domieszki II czy też nowej generacji.

Domieszki plastyfikujące stosowane wspólnie w technologii betonu to przede wszystkim lignosulfoniany sodu i/lub wapnia. Stosowane są od lat 30. XX wieku. Są to produkty odpadowe przy produkcji celulozy metodą siarczynową. Drewno traktowane jest ługiem siarczynowym, co ma na celu oddzielenie celulozy od reszty składników, przede wszystkim ligniny, która ulega rozpuszczeniu i znajduje się w ługu w postaci sulfonowanej. Poza lignosulfonianami jednak znajdują się w ługu również inne składniki, z których najgroźniejsze są cukry, ich ilość może dochodzić do 30%, oraz substancje powierzchniowo czynne. Dodatkowo skład ługu zależy od gatunku drewna użytego jak również pory roku [2]. Powoduje to, iż zachodzi konieczność oczyszczania ługu. Ze względu na koszty, proces oczyszczania nie prowadzi do całkowite-

Rysunek 2. Elektrostatyczny mechanizm działania domieszek plastyfikujących [2]



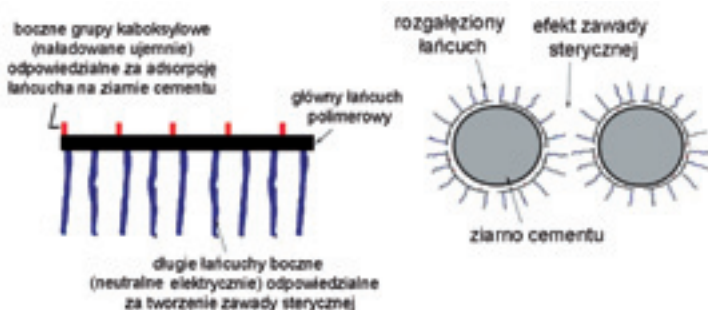


Rysunek 3. Schemat budowy łańcucha SNF oraz schemat adsorpcji cząsteczek polimeru na ziarnach cementu [11]

go usunięcia zanieczyszczeń, lecz do uzyskania satysfakcjonującego ich poziomu (dla cukrów np. nie więcej niż ok. 12% [2]). Czasem też stosuje się dodatek środka przyspieszającego oraz odpowietrzającego, aby skompensować szkodliwe działanie zanieczyszczeń, co pozwala na oszczędności przy oczyszczaniu. W efekcie plastyfikatory stosuje się w stosunkowo niewielkich dawkach, najczęściej 0,5-0,6% w stosunku do masy cementu. Ograniczeniem jest tutaj występowanie efektów ubocznych związanych z obecnością cukrów – działanie opóźniające, oraz substancji powierzchniowo czynnych – niekontrolowane napowietrzenie mieszanki. Podstawowym mechanizmem działania plastyfikatorów jest zmiana ładunku na powierzchniach ziaren prowadząca do rozbitcia flokul. Lignosulfoniany to polimery o łańcuchach zawierających grupy jonowe (sulfonowe). W środowisku wodnym ulegają one dysocjacji, podczas której dodatnie jony przechodzą do roztworu, łańcuch polimerowy zaś nabiera ładunku ujemnego. Tak naładowane elektrycznie łańcuchy adsorbują się na powierzchniach ziaren cementu, nadając im jednoimienny ładunek ujemny (patrz rys. 2). Kulombowskie siły odpychania powodują rozbitcie aglomeratów, gdyż ziarna w celu minimalizacji energii dążą do ustawienia się jak najdalej od innych ziaren. Skutkuje to upłynnieniem zaczynu cementowego, a co za tym idzie zaprawy i betonu.

Różnica pomiędzy domieszkami uplastyczniającymi a upłynniającymi, czyli między plastyfikatorami a superplastyfikatorami polega między innymi na poziomie dozowania. O ile plastyfikatory, ze względu na występujące w nich w dużych ilościach zanieczyszczenia, dozuje się zwykle maksymalnie do ok. 0,6 % względem masy cementu, o tyle superplastyfikatory stosuje się w ilościach nawet do 3% względem masy cementu. Powodem jest fakt, że superplastyfikatory to zwykle związki produkowane syntetycznie, których proces produkcyjny jest kontrolowany, co powoduje minimalizację zanieczyszczeń przez co mniejsze są również efekty uboczne, co umożliwia wyższe dozowanie i intensyfikację efektu podstawowego, czyli upłynnienia zaczynu

Rysunek 4. Schemat budowy łańcucha domieszki II generacji oraz schemat adsorpcji łańcuchów polimerowych na ziarnach cementu [11]



nu cementowego. Jak wspomniano wcześniej, superplastyfikatory można podzielić na dwie podstawowe grupy: domieszki I generacji i domieszki II czy też nowej generacji (te drugie również można podzielić na generacje, jednak dla celów niniejszego artykułu przyjęto taki podział). Domieszki upłynniające I generacji to związki z grupy sulfonowanych kondensatów melaminowo-formaldehydowych (SMF), sulfonowanych kondensatów nadtalenowo-formaldehydowych (SNF) oraz modyfikowane lignosulfoniany (MLS). W przypadku SMF i SNF są to łańcuchy polimerowe o odmiennej od lignosulfonianów budowie, natomiast podobnie jak lignosulfoniany zawierają grupy sulfonowe, które po dysocjacji nadają łańcuchom ładunek ujemny (patrz rys. 3.). MLS to lignosulfoniany poddane dokładnemu oczyszczaniu, co pozwala na stosowanie ich w dużych dawkach.

Komercyjne superplastyfikatory to zwykle mieszaniny zawierające oprócz polimeru bazowego cały szereg dodatków mających na celu zapewnienie produktowi odpowiednich parametrów i skuteczności [2].

Mechanizm działania tego typu domieszek jest analogiczny do mechanizmu działania plastyfikatorów i jest to przede wszystkim mechanizm elektrostatyczny, polegający na wytworzeniu na powierzchni warstwy jednoimiennych ładunków, powodujących wzajemne odpychanie się ziaren (patrz rys. 3). Stosowanie wyższych dawek powoduje powstawanie wyższych potencjałów na powierzchniach i silniejsze oddziaływania pomiędzy ziarnami cementu.

Nowa generacja domieszek to przede wszystkim wprowadzone do przemysłowego użytku polikarboksylany (PC), polieteru karboksylowe (PE), kopolimery kwasu karboksyloakrylowego i eteru akrylowego (CAE) oraz sieciowane kopolimery akrylowe (CLAP). W porównaniu do plastyfikatorów i superplastyfikatorów I generacji nowe domieszki charakteryzują się całkowicie odmienną budową łańcucha oraz innym podstawowym mechanizmem działania. Cząsteczki domieszek nowej generacji to długie łańcuchy główne, zawierające niewielką liczbę grup jonowych – karboksylowych, które służą do zaadsorbowania łańcucha na powierzchni ziarna cementu. Do łańcucha głównego są zaś przyłączone długie, pozbawione grup jonowych, łańcuchy boczne (patrz rys. 4). I to właśnie te łańcuchy odgrywają główną rolę w upłynnieniu zaczynu. Jak pokazano na rys. 4, łańcuchy główne adsorbują się na powierzchni ziarna cementu, zaś łańcuchy boczne niejako „sterczą” na boki, tworząc swoistą „szczotkę molekularną” na powierzchni ziaren. W mikroświecie, tam gdzie oddziaływaniami kierują prawa mechaniki kwantowej, poszczególne łańcuchy „szczotki molekularnej” nie mogą się przenikać ani zetknąć ze sobą, co powoduje, iż ziarna cementu są stale oddalone od siebie przynajmniej na długość łańcuchów wchodzących w skład „szczotek molekularnych” na powierzchni ziaren. Mechanizm ten nazywany jest mechanizmem sterycznym upłynnienia. Ten sposób upłynnienia jest szczególnie efektywny dla mieszanek o niskim w/c. Dodatkowo w porównaniu z tradycyjnymi domieszkami wykazuje on generalnie większą trwałość w czasie.

Różnice w budowie i mechanizmach działania poszczególnych grup domieszek odbijają się na ich właściwościach oraz kosztach produkcji i w efekcie decydują o możliwych zastosowaniach. Zdecydowana większość używanych w przemyśle domieszek to proste domieszki plastyfikujące, które umożliwiają regulację właściwości reologicznych mieszanki betonowej w pożądanym zakresie i umożliwiają ograniczenie zawartości cementu w mieszance. Do zastosowań bardziej wymagających, związanych z betonami o niskim w/c, konieczne staje się stosowanie domieszek upłynniających. Domieszki nowej generacji znajdują zastosowanie w technologiach betonów nowej generacji [12], jak betony wysokowartościowe (BWW), a zwłaszcza betony samozagęszczalne (SCC, z ang. self compacting concrete), gdzie konieczne są pewne specjalne właściwości, które w praktyce zapewniają najlepiej domieszki o sterycznym mechanizmie upłynnienia.

Domieszki napowietrzające

Stwardniały zaczyn cementowy to ciało porowato-kapilarne. Jak wspomniano na początku, nadmiar wody wprowadzony w celu uzyskania odpowiedniej konsystencji z biegiem czasu odparowuje, pozostawiając puste przestrzenie. Miejsca uprzednio zajmowane przez wodę, w czasie gdy zaczyn był w stanie plastycznym, po stwardnieniu i odparowaniu stają się porami kapilarnymi, które ze względu na to, że woda była fazą dyspergującą, a więc ciągłą, również tworzą ciągły system kanalikowych porów przenikających cały element wykonany z betonu. Sieć takich porów stanowi kanały transportu cieczy i gazów do wnętrza elementów. Podobnie jak w przypadku stumetrowych sekwoi, gdzie woda dostaje się do ich górnych partii za pomocą cienkich rureczek, wykorzystując mechanizm podciągania kapilarnego, również w zaczynie cementowym jest podciągana kapilarnie w głąb elementu. Wraz ze zmniejszaniem się średnicy kapilar, siła napędowa podciągania rośnie. Nasiąkanie betonu wodą jest szczególnie niebezpieczne zwłaszcza w okresie zimowym, w klimacie takim jak w Polsce następują liczne przejścia przez temperaturę zera stopni Celsjusza. Woda bowiem, zamarzając, powiększa swoją objętość o prawie 10%, co powoduje tworzenie się naprężeń rozciągających i zniszczenia kruchego materiału, jakim jest stwardniały zaczyn cementowy. I tu wykorzystać można modyfikację mikrostruktury poprzez jej napowietrzanie za pomocą domieszek napowietrzających.

Domieszki napowietrzające to grupa związków powierzchniowo czynnych, zdolnych do wprowadzenia do mieszanki betonowej pęcherzyków powietrza o wielkościach do 250 μm , rozłożonych w sposób jednorodny w całej objętości mieszanki. Pęcherzyki te muszą być trwałe, aby pozostać w mieszance aż do stwardnienia zaczynu, kiedy to uformują kuliste pory w stwardniałej matrycy mineralnej. Odpowiednio drobne i równomiernie rozłożone pory będą przecinały z wystarczającą efektywnością sieć porów kapilarnych (patrz rys. 5). Przecięcie porów kapilarnych przez kulisty por powoduje nagłą zmianę średnicy kapilary i zatrzymuje podciąganie kapilarne. Powoduje to ograni-

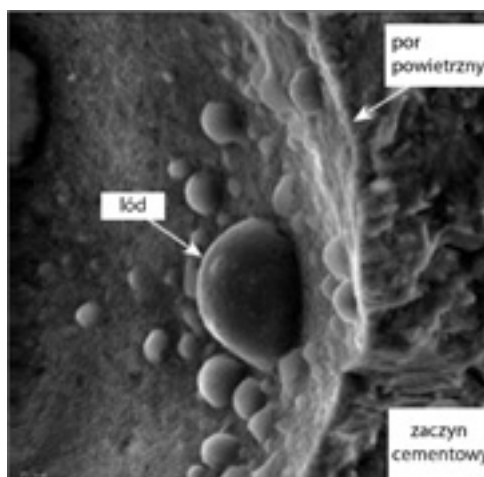


Rysunek 5. Schemat poru powietrznego przecinającego kapilary w stwardniałym zaczynie cementowym [9]

czenie podciągania kapilarnego, a więc nasiąkliwości materiału. Z jednej strony, chroni to przed podciąganiem agresywnych roztworów, które mogą być źródłem korozji betonu. Z drugiej zaś strony, zmniejszenie nasiąkliwości ogranicza ilość wody obecnej w materiale, co w przypadku zamarzania ogranicza ilość tworzącego się lodu i naprężenia przez niego generowane. Ponadto, obecność porów wprowadzonych przy napowietrzaniu daje dodatkową przestrzeń do krystalizacji lodu (patrz rys. 6), co zmniejsza naprężenia rozciągające, tak niebezpieczne dla materiałów kruchych.

Problemy związane ze stosowaniem domieszek

Przedstawione w artykule domieszki umożliwiają kształtowanie właściwości zarówno mieszanki betonowej jak i stwardniałego betonu w bardzo szerokim zakresie. To na co warto zwrócić uwagę, zwłaszcza w przypadku modyfikacji betonu, to fakt, że to nie sama domieszka poprawia właściwości betonu, lecz zmiany mikrostrukturalne, które były możliwe do przeprowadzenia za pomocą domieszki. To bardzo istotne spostrzeżenie, gdyż każde patrzeć na kształtowanie właściwości betonu z punktu widzenia inżynierii materiałowej. Inżynieria materiałowa łączy właściwości materiału z jego budową i sposobem otrzymywania. I stąd, przy projektowaniu betonu z zastosowaniem domieszek znajomość podstawowych zjawisk zachodzących w betonie na poziomie zmian mikrostruktury, przede wszystkim porowatości i jej struktury, posiada decydujące znaczenie pozwalające zrozumieć końcowe efekty przejawiające się właściwościami stwardniałego materiału.



Rysunek 6. Lód krystalizujący w porze przecinającym kapilary [9]

Należy pamiętać, że hydratyzujący cement to bardzo skomplikowany polimineralny układ, w którym jednocześnie zachodzi cały szereg procesów. Złożoność fizykochemiczna układów z domieszkami wiąże się przede wszystkim z koniecznością doświadczalnej weryfikacji efektywności działania domieszki w rzeczywistym układzie cement – domieszka, a właściwie dziś lepiej byłoby powiedzieć spoiwo – domieszka, jako że powszechnie stosuje się w produkcji betonu dodatki mineralne. W dalszym ciągu brak analitycznych metod oceny efektywności i kompatybilności domieszek z cementami i dodatkami. Właśnie obecność dodatków mineralnych stawia przed projektantem i producentem nowe wyzwania. Ich obecność powoduje, iż domieszka musi być zgodna nie tylko z cementem, ale również z używanymi dodatkami. Szczególnie miejsce zajmuje tu popiół lotny, najczęściej w warunkach polskich stosowany dodatek mineralny. Jego z natury większa, w porównaniu z cementem, zmienność powoduje nieraz kłopoty ze zgodnością w układzie spoiwo – domieszka, zarówno jeśli chodzi o efektywność działania upłynniającego, jak również kompatybilność, czyli trwałość efektu upłynnienia w czasie. Wiąże się to zwłaszcza z obecnością w popiele lotnym niespalonego węgla, który jako materiał silnie adsorbujący może pochłaniać część domieszek chemicznych w układzie, zmniejszając efektywność ich działania. Istotnym zagadnieniem jest również rodzaj, a przede wszystkim zmienność źródła siarczanów w cementzie. Ma to szczególne znaczenie w przypadku stosowania domieszek SNF i SMF, które są szczególnie wrażliwe na zmiany zawartości siarczanów i szybkości ich rozpuszczania. Ostatnie lata to okres szybkiego rozwoju również w technologii cementu i wprowadzenie na rynek całej gamy cementów

powszechnego użytku zawierających różne dodatki, których ilość i rodzaj mogą się zmieniać w czasie. O ile zapewnienie podstawowych właściwości betonu, takich jak klasa wytrzymałości czy dynamika jej narastania, nie jest zwykle problemem, o tyle kontrola reologii mieszanek oraz odpowiedniego poziomu napowietrzenia, zwłaszcza w betonie pompowanym, nastrocza więcej problemów. Stosowanie domieszek chemicznych jest zagadnieniem wymagającym i nie zawsze pierwsza próba daje zadowalający efekt. Z drugiej strony bardzo szeroko oferta rynku pozwala na dobór odpowiedniej domieszki do konkretnego zastosowania, a czasem nawet konkretnego przypadku. Konieczna jest jednak do tego wiedza zarówno dotycząca podstawowych zjawisk zachodzących w układzie spoiwo – domieszka, ale również, a może nawet bardziej, doświadczenie praktyczne ze stosowaniem domieszek w różnych produktach. Doświadczenie jest tym istotniejsze, że ocena właściwości mieszanek modyfikowanych domieszkami, zwłaszcza w dużych ilościach (betony SCC, BWW), za pomocą standardowych testów technologicznych może być niewystarczająco precyzyjna i wtedy doświadczenie gra bardzo istotną rolę w podejmowaniu decyzji.

dr inż. Łukasz Kotwica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Literatura

- 1 S. Chandra, Y. Ohama, *Polymers in concrete*, CRC Press, Boca Raton, 1994
- 2 P.-C. Aïtcin, *Binders for durable and sustainable concrete*, *Modern Concrete Technology 16*, Taylor and Francis, Londyn 2008
- 3 S. Mindess, J.F. Young, *Concrete*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1981 (cytowane za [2])
- 4 V. Dodson, *Concrete Admixtures*, Van Nostrand Reinhold, New York 1990 (cytowane za [2])
- 5 T.C. Powers, *Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste*, *Journal of the American Ceramic Society*, 41 (1958), s. 1
- 6 S. Chandra, Y. Ohama, *Polymers in concrete*, CRC Press, Boca Raton, 1994
- 7 Y. Ohama, V.S. Ramachandran, *Polymer-Modified Mortars and Concretes [w] "Concrete Admixtures Handbook"* ed. V.S. Ramachandran, Noyes Publication, New Jersey 1995, s. 558-656
- 8 Ł. Kotwica, *Wpływ redyspersyjnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowego cementu*, praca doktorska, AGH Kraków 2009
- 9 P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, wyd. 3, McGraw Hill, 2006
- 10 PN-EN 934-2:2009 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Część 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie*
- 11 M. Collepardi, *Chemical admixtures today*, *Proceedings of Second International Symposium on Concrete Technology for Sustainable February – Development with Emphasis on Infrastructure*, Hyderabad, India (2005), s. 527-541
- 12 Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński, *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*, Górażdże Cement, Opole 2002



foto: Archiwum