

Wieloaspektowa metodyka doboru rodzaju superplastyfikatora w przypadku betonu samozagęszczalnego (SCC)

W przypadku betonu samozagęszczalnego (SCC) występuje wieloaspektowy problem odpowiedniego doboru rodzaju superplastyfikatora (SP). Wyboru superplastyfikatora dokonuje się biorąc pod uwagę przede wszystkim główne efekty jego działania, tj. stopień upłynnienia mieszanki betonowej i utrzymanie uzyskanej konsystencji w możliwie najdłuższym czasie. Badania własne autorki wykazały, że na rynku dostępne są superplastyfikatory, które zapewniają zbliżoną urabialność mieszanki betonowej nawet do 90 minut. Przede wszystkim ocena jego kompatybilności SP powinna być przeprowadzona odnośnie rodzaju cementu. Znaczenie sprawdzania efektywności działania SP z danym rodzajem cementu podkreśla m.in. Kurdowski [12]. Jego zdaniem, jest wiele czynników związanych ze składem cementu, które mogą mieć wpływ na właściwości mieszanki betonowej z SP. Czynniki te obejmują: zawartość C_3A , zawartość siarczanów sodu i potasu, miatkość cementu, rodzaj siarczanu wapnia stosowanego jako regulator wiązania, stopień odwodnienia gipsu w procesie przemiatu, zawartość wolnego CaO w klinkierze. Jednak istnieje wiele różnych doniesień w zakresie wpływu rodzaju cementu na efektywność działania superplastyfikatorów. Gołaszewski [5] wykazał, że duże znaczenie dla efektów działania SMF i SNF ma rodzaj cementu, szczególnie zawartość w nim C_3A oraz zawartość alkaliów. Znaczenie powierzchni właściwej jest mniejsze. W badaniach [5] wykazano także, że efektywność działania superplastyfikatorów PC i PE w mniejszym stopniu zależy od rodzaju cementu niż w przypadku superplastyfikatorów SMF i SNF. Jednak efektywność działania PE i PC silnie zależy od środowiska alkalicznego, za względu na konformację polimeru. Stąd w zależności od rodzaju cementu i dodatku mineralnego, efektywność działania PE i PC może znacznie się zmieniać.

Autor opracowania [12] podkreśla, że szczególnie duża adsorpcja związana jest z glinianem trójwapniowym, i równocześnie zachodzi ona bardzo szybko, w ciągu pierwszych kilku sekund. Z drugiej strony autorki publikacji [19] uważają, że adsorpcja superplastyfikatora odbywa się na produktach hydratacji, nie na bezwodnych fazach cementu. Także wpływ siarczanu wapnia wiąże się z szybkością hydratacji C_3A , której zmniejszenie wymaga odpowiednio stężenia jonów siarczanowych w roztworze. W publikacji [12] podkreśla się też, że duże znaczenie ma siarczan potasu, pochodzący z klinkieru. O korzystnym wpływie półwodzianu na średnicę rozptywu zacynu wspominają także Hanrhara i Yamata [7], podając, że zawartość tej fazy wpływa korzystnie na utrzymanie płynności zacynu przez odpowiedni czas. Bonen i Sarkar [2] znaleźli dobrą korelację między adsorpcją SP sulfonowanego a iloczynem zawartości C_3A i stopniem rozdrobnienia cementu. Jednak zmniejszenie średnicy rozptywu zależy w większym stopniu od siły jonowej roztworu w porach betonu. Stąd wysuwają oni wniosek, że zawartość C_3A i ettringitu ma mały wpływ na płynność

betonu. Z kolei Jiang i in. [9] stwierdzili, że zawartość siarczanów sodu i potasu należy do głównych czynników określających płynność i spadek płynności zacynu cementowych zawierających dodatek polinaftalowego sulfonianu. W przypadku cementów zawierających tę optymalną ilość rozpuszczalnych alkaliów C_3A nie ma praktycznie wpływu na spadek płynności. Z kolei Hanehara i Yamata [7] uważają, że stężenie jonów siarczanowych w roztworze jest jednym z głównych powodów braku zgodności pomiędzy cementem i SP karboksylowym. Przeprowadzone przez Byndrynę-Oracz i in. [3] doświadczenia obejmujące zacynu z mieszanin modelowanych (alit, C_3A i kompleks Klaina) oraz klinkiery przemysłowe o różnej zawartości C_3A , a także z dodatkiem kompleksu Kleina, wykazały, że właściwości reologiczne zależą od ilości hydratów. Granica płynięcia wykazuje stosunkowo dużą zależność od ilości utworzonego ettringitu, natomiast lepkość plastyczna od sumarycznej ilości powstałych hydratów; duży wpływ ma ilość C-S-H.

Park i in. [18] badali wpływ dodatków mineralnych na efektywność działania SP. Badali wpływ granulowanego żużla wielkopieczowego, popiołu lotnego oraz pyłu krzemionkowego na parametry reologiczne zacynu z dodatkiem SNF. Stwierdzili, że dodatek żużla powoduje obniżenie się wartości granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej. Dodatek popiołu powoduje wzrost tych wartości. Natomiast dodatek pyłu krzemionkowego powoduje gwałtowny ich wzrost. Komponowanie pyłu krzemionkowego z popiołem lotnym obniża ten niekorzystny efekt. Ocena kompatybilności SP powinna obejmować również wpływ temperatury. Prognozowanie na temat efektów działania nowoczesnych SP jest trudne, ponieważ nowoczesne superplastyfikatory wykazują zmienny charakter działania w zależności od temperatury i jego rodzaju. Odnotowano przypadek, gdy superplastyfikator polikarboksylowy dodany do mieszanki o podwyższonej temperaturze spowodował niekorzystne zmiany struktury betonu. Jeden rodzaj superplastyfikatora najnowszej generacji nie jest efektywny w wysokiej temperaturze, inny rodzaj natomiast jest. Ponadto, jak wykazały najnowsze wyniki badań autorki, temperatura istotnie wpływa na uboczny efekt SP, polegający na zwiększaniu zawartości powietrza w mieszance.

W literaturze rozważa się także wiele efektów działania samych SP w zależności od temperatury mieszanki [5], [15]. Wraz ze wzrostem temperatury może następować wzrost adsorpcji superplastyfikatora na ziarnach cementu [15]. Może też następować zmiana konformacji budujących superplastyfikator polimerów, co przekłada się na zmniejszenie efektu sterycznego [6]. Powodem wzrostu płynności mieszanki betonowej w podwyższonej temperaturze może też być wzrost ilości ettringitu, którego tworzy się więcej w wyższych temperaturach [15], a co wg autorów sprzyja urabialności mieszanki [1].

Są także upłynniacze, przy których dodatku beton

nie wykazuje zmian urabialności ze wzrostem temperatury. Do nich należą np. sole sodowe kwasów karboksylowych, polikarboksylowych. Po modyfikacji ich składu można uzyskać upłynniacz, który powoduje wzrost urabialności betonu ze wzrostem temperatury betonu. W końcu, niektóre upłynniacze nie zmieniają pod tym względem właściwości zaczynu, to znaczy, że urabialność jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury [12].

W publikacji [6] szczególną uwagę zwrócono na złożony mechanizm ich działania w środowisku zaczynów cementowych. Wykazano istotny wpływ temperatury na skuteczność działania tego rodzaju superplastyfikatorów w zależności od ilościowego udziału poszczególnych elementów ich struktury, to jest udziału merów karboksylowych, eteroestrowych i alkiloestrowych. Przekroczenie pewnej temperatury, w której blokada steryczna na ziarnach cementu staje się niewystarczająca do utrzymania segregacji ziarn cementu, prowadzi do utraty płynności zaczynu. Na podstawie wyników badań [6] wykazano, że można osiągnąć różną skuteczność tego rodzaju superplastyfikatora, w zależności od temperatury, mocy jonowej i kwasowej (pH) zawiesiny cementowej. Również w zależności od budowy strukturalnej superplastyfikatora, a ściślej od udziału ilościowego poszczególnych merów w blokach można wpływać na skuteczność działania tych superplastyfikatorów. Jak już wspomniano, w przypadku SP tradycyjnych (SMF, SNF i PA) jest to niemożliwe, ponieważ nie posiadają one struktury blokowej, a fragmenty hydrofilowe i hydrofobowe znajdują się w tym samym merze. Wyniki tych badań [6] wykazały, że SP akrylowe zawierające takie same elementy struktury wykazują różną skuteczność działania w zawiesinach

Tablica 1. Wpływ rodzaju SP na porowatość betonu samozagęszczalnego i jego wytrzymałość. Badania własne

Rodzaj betonu	Rodzaj SP	Zawartość porów powietrznych w samozagęszczalnej mieszance betonowej [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
SCC	SP1*	4,5	61,7
	SP2*	1,9	74,6
HPSCC	SP1	6,4	76,9
	SP2	2,2	92,9
VHPSCC	SP1	2,5	90,9
	SP2	2,4	132,1

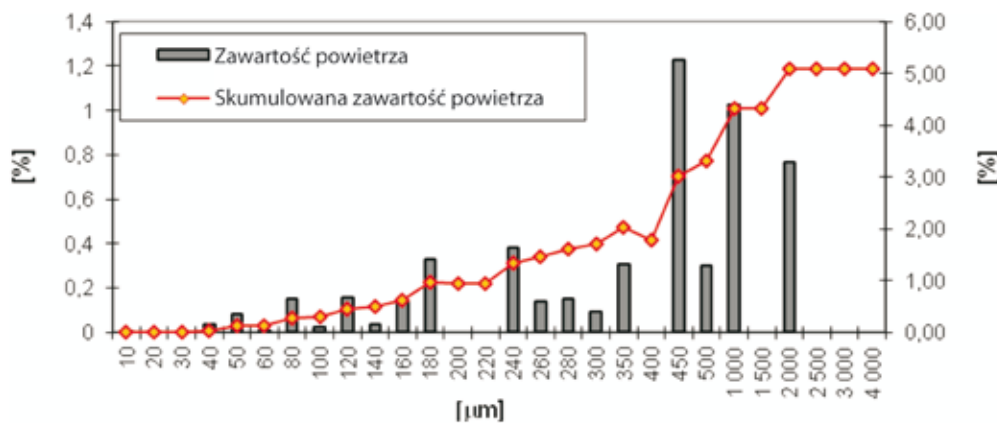
*SP1 i SP2 – superplastyfikatory na bazie eterów poliakryboksylowych, różnie spolaryzowane, zawierające różne antyspianiacze

Tablica 2. Charakterystyka porów powietrznych SCC. Badania własne

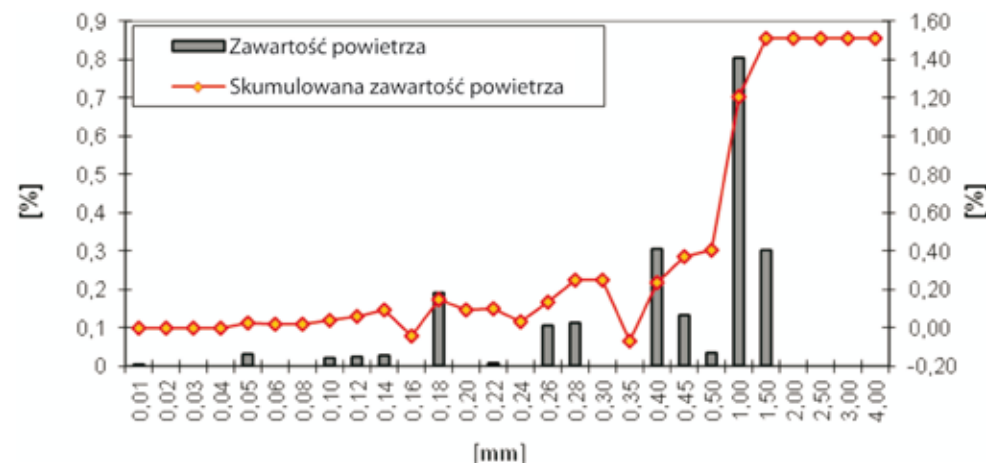
Symbol	A, %	\bar{L} , mm	α , mm ⁻¹	A _{300'} , %
SCCA	4,47	0,29	20,83	1,55
SCCB	1,86	0,84	10,88	0,22

cementowych. Efektywność działania superplastyfikatorów akrylowych zależy od ilościowego udziału poszczególnych elementów struktury, to jest udziału merów (bloków merów) karboksylanowych, eteroestrowych i alkiloestrowych.

Wyboru superplastyfikatora powinno dokonywać się także z punktu widzenia jego efektów drugorzędnych. Do efektów drugorzędnych należy wpływ superplastyfikatora na zawartość powietrza w betonie, co przekłada się na jego wytrzymałość. W wyniku przypadkowego wyboru SP samozagęszczalna mieszanka betonowa może zawierać zbyt dużo powietrza w swej objętości, mimo że spełniła wyostowane wobec niej kryteria względem konsystencji [4]. Autorce znane są przypadki, gdy zawartość powietrza w SCC, będąca ubocznym efektem działania

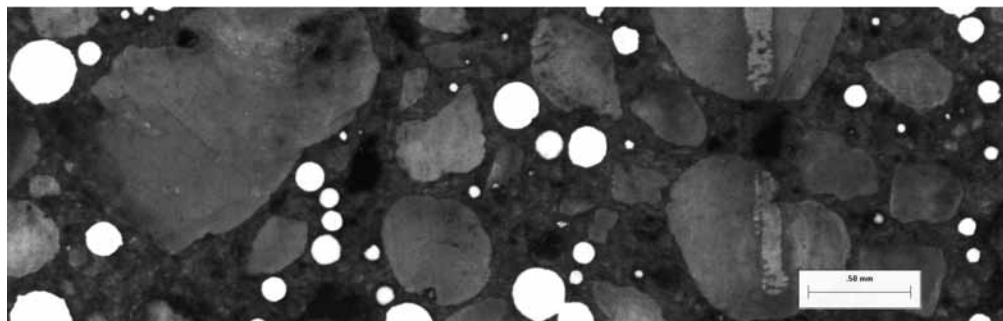


Rys. 1. Charakterystyka porowatości SCCA. Badania własne

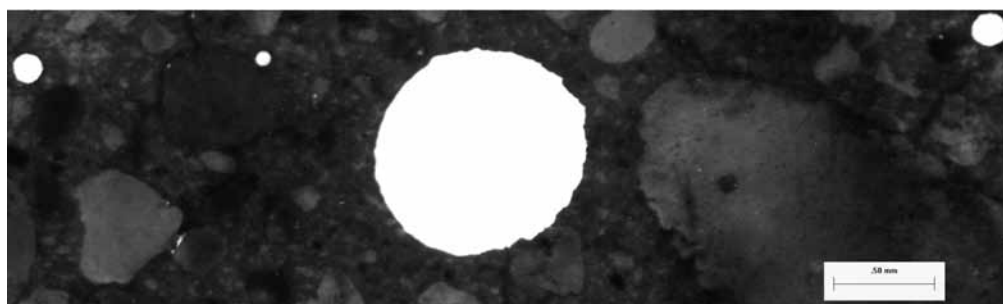


Rys. 2. Charakterystyka porowatości SCCB. Badania własne

Rys. 3. Charakterystyka porowatości SCCA. Badania własne



Rys. 4. Charakterystyka porowatości SCCB. Badania własne



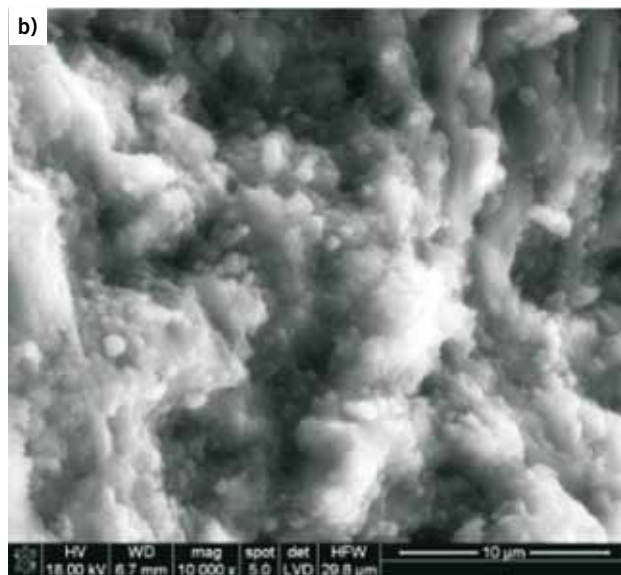
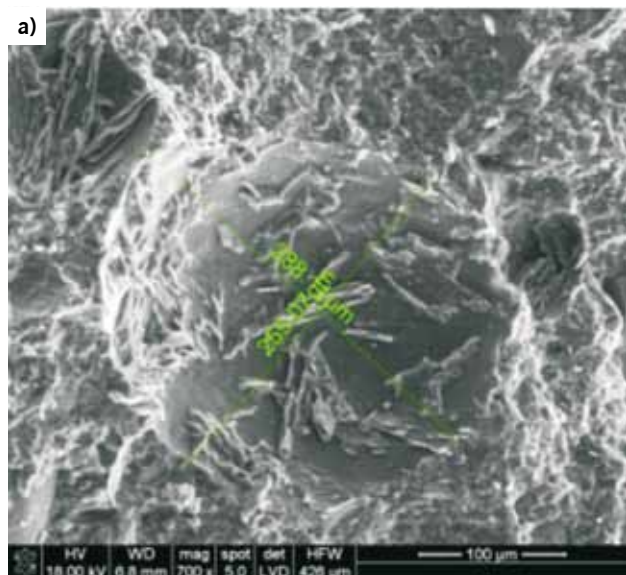
SP, może wynosić aż 8%. Znaczenie prawidłowego doboru rodzaju domieszek rośnie wraz ze wzrostem klasy SCC, co pokazano w tabelicy 1. Wyniki badań prezentowane w tabelicy 1 dotyczą mieszanki betonowej o klasie rozpyływu SF2. Bardzo duży wpływ rodzaju SP, w obydwu przypadkach na bazie eteru polikarboksyłowego, uwidacznia się w przypadku VHPSCC. Pomimo zbliżonej zawartości powietrza w mieszance, wytrzymałość VHPSCC jest radykalnie różna. W jednym przypadku zamiast VHPSCC uzyskano zaledwie HPSCC.

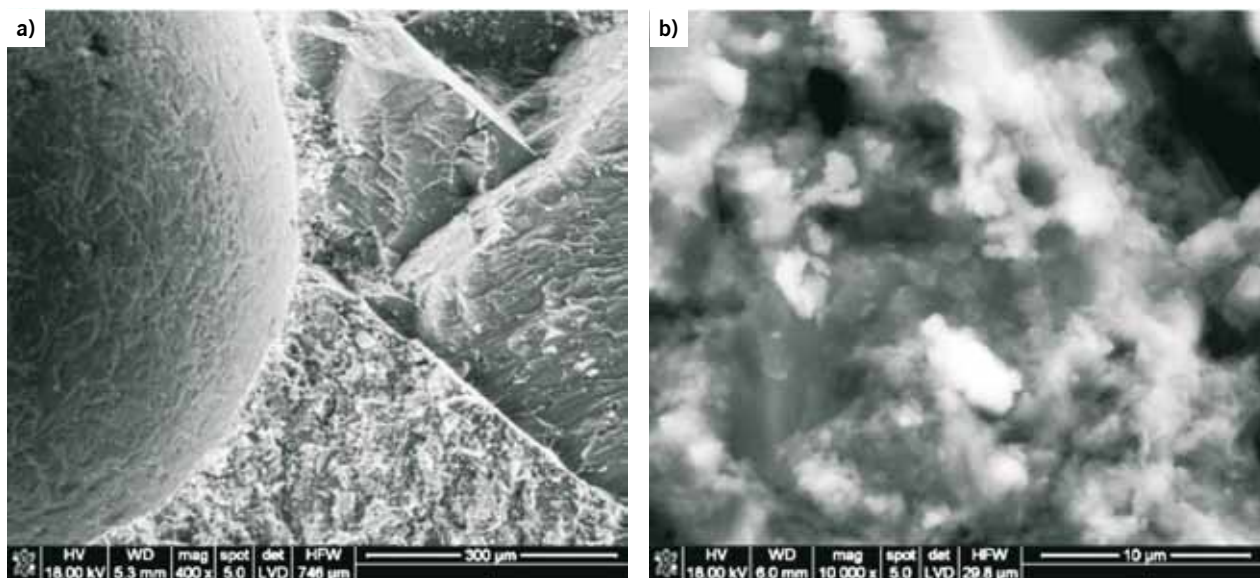
W tabelicy 2 i na rys. 1-4 zestawiono rezultaty badań własnych charakterystyki porowatości SCC według PN-EN 480-11. Prezentowane wyniki badań dotyczą SCC o tym samym składzie, lecz wykonanego z różnych SP na bazie eteru polikarboksyłowego, lecz w inny sposób spolaryzowanego oraz zawierającego inny rodzaj domieszki przeciw tworzeniu się piany. Na skutek oddziaływania analizowanych SP ulegają zmianie wielkości porów oraz ich całkowity udział. Należy zaznaczyć, że mieszanka samozagęszczalna charakteryzowała się tą samą klasą rozpyływu (SF2 wg [4]). Istotny wpływ rodzaju SP na charakterystykę napowietrzenia i jakość fazy C-S-H betonu samozagęszczalnego potwierdziły badania SEM (rys. 5 i 6).

Opisane powyżej wyniki badań nie dotyczą całej populacji betonów samozagęszczalnych, ponieważ o istotności wpływu rodzaju SP na właściwości mieszanki i betonu decyduje m.in. rodzaj cementu, dodatku mineralnego, w/c czy też stosunek objętości zaczynu do objętości kruszywa, jak i jego rodzaj. Nie bez znaczenia jest także temperatura mieszanki betonowej.

Jak pisze autor publikacji [12], cytując wyniki badań Hanehary i Yamaty [7], którzy wykazali, że nie ma uniwersalnej metody pozwalającej ustalić zgodność domieszka-cement. Metoda oceny kompatybilności SP z cementem silnie zależy od w/c zaczynu. Przy niskich w/c ocena kompatybilności zależy od technologii mieszania. Można jednak wyznaczyć warunki doświadczeń pozwalające ustalić kompatybilność SP z cementem. Jest to: niezbyt duża mianość cementu, odpowiedni stosunek w/c. Ponadto trzeba wybrać odpowiedni parametr do oceny zgodności cement-domieszka, gdyż lepkość plastyczna, granica ścinania i średnica rozpyływu mogą dawać różne wyniki, szczególnie w przypadku niskich wartości w/c (w/c = ok. 0,3) [20]. Autorzy publikacji [20] proponują stosowanie względnej powierzchni rozpyływu. Poniżej wartości progowej SP nie wpływa na względną po-

Rys. 5. Rezultat badania SEM SCC wykonanego z udziałem SP1 powodującym powstanie nadmiernej zawartości powietrza w betonie; a) por powietrzny, b) faza CSH. Badania własne





wierzchnię rozplywu, powyżej tej wartości powierzchnia rozplywu rośnie liniowo z dodatkiem, a powyżej „nasylenia” nie wykazuje wpływu na ten parametr.

Podsumowując, w ocenie efektywności działania danego rodzaju SP należy wziąć pod uwagę rodzaj cementu, rodzaj dodatku mineralnego oraz wpływ temperatury. Po pierwsze, efektywność działania SP powinna być sprawdzona z punktu widzenia stopnia upłynnienia zaczynu cementowego oraz utrzymywania go w jak najdłuższym czasie. Po drugie, metoda doboru rodzaju SP powinna uwzględniać drugorzędne efekty jego działania. W końcu, ważna jest sama metoda weryfikacji efektów działania SP, gdyż jak już wspomniano, nie ma uniwersalnej metody pozwalającej ustalić zgodność domieszka-cement. Jednak nieodpowiednio dobrany SP przynosi wiele negatywnych konsekwencji dla urabialności mieszanki betonowej, jak i właściwości stwardniałego SCC.

dr inż. Beata Łażniewska-Piekarczyk
Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa
Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych

Literatura

- 1 P.-C. Aïtcin, C. Jolicoeur, J.G. MacGregor, A look at certain characteristics of superplasticizers and their use in the industry, *Concrete International*, 16, nr 15, 1994, s. 45-52.
- 2 D. Bonen, S.L. Sarkar, *Cem. Contr. Res.*, 25, 1423 (1995)
- 3 G. Byndryna-Oracz, *Praca doktorska, ITB, Warszawa 2006*
- 4 *European Project Group: The European guidelines for self-compacting concrete: specification, production and use, 2005*
- 5 J. Gołaszewski, Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach cementowych w układzie zmiennych czynników technologicznych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006*.
- 6 S. Grzeszczyk, M. Sudół, Wpływ temperatury na skuteczność działania superplastyfikatorów nowej generacji, „*Cement, Wapno, Beton*”, 6/2003, s. 325-331
- 7 S. Hanehara, K. Kazuo Yamada, Rheology and early age properties of cement systems, *Cement and Concrete Research* 21 (2008), s. 175-195
- 8 M. Hoshino, Difference of the W/C Ratio, Porosity, and Microscopical Aspect between the Upper Bound

dary Paste and the Lower Boundary Paste of the Aggregate in Concrete, Materials and Structures, V. 21, No. 125, 1988, pp. 336-340

- 9 S. Jiang, B.-G. Kim, P.-C. Aïtcin, *Cem. Concr. Res.*, 29, 71 (1999)
- 10 M. Kinoshita, T. Nawa, M. Lidia, M. Ichiboji, Effect of Chemical Structure on Fluidizing Mechanism of Concrete Superplasticizers Containining Polyethylene Oxide Graft Chains. *Sixth CANMET/ACI Int.Conf. on Superplasticizers and other Admixtures in Concrete*, Ed.: Ed.: V.M. Malhora, ACI SP, Nice 2000
- 11 M. Kinoshita, T. Suzuki, T. Yonezawa, K. Mitsui, Properties of an Acrilic Graft Copolymer-Based New Superplasticizers for Ultra High Strength Concrete. *Four CANMET/ACI Int.Conf. on Superplasticizers and other Admixtures in Concrete*, Ed.: Ed.: V.M. Malhora, ACI SP, Montreal 1994
- 12 W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- 13 F. Meyer, Air void distribution in concrete for the Great Belt Link, West Bridge. *Nordic Concrete Research, Publication No. 21*, 17 p
- 14 M. Mosquet, Domieszki nowej generacji, „*Budownictwo, Technologie, Architektura*” numer specjalny 2003
- 15 T. Nawa, H. Ichiboji, M. Kinoshita, Influence of temperature on fluidity of cement paste contain superplasticizer with polyethylene oxide graph chains, 6th CANMET/ACI International Conference „Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete”, 2000, s. 195-210
- 16 A. Ohta, T. Sugiyama, T. Uomoto, Study of Dispersing Effects on Polycarboxylate-Based Dispersant on Fine Particles. *Sixth CANMET/ACI Int.Conf. on Superplasticizers and other Admixtures in Concrete*, Ed.: Ed.: V.M. Malhora, ACI SP, Nice 2000
- 17 A. Otha, T. Sugiyama, Y. Tanaka, Fluidizing Mechanism and Application on Polycarboxylate-Based Superplasticizers. *Sixth CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and other Admixtures in Concrete*, Ed.: Ed.: V.M. Malhora, ACI SP, Nice 2000
- 18 C.K. Park, M. H. Noh, T. H. Park, *Cem. Concr. Res.*, 35, 842 (2005)
- 19 V.S. Ramachandram, V.M. Malhora, C. Jolicoeur, N. Spiratos, *Superplasticizers Properties and Application in Concrete*, Minister of public Works and Government Services, Canada 1998.
- 20 K. Yamata, T. Sugamata, H., J. Nakanishi, *Adv. Concr. Res.*, 27, 37 (1997)

Rys. 6. Rezultat badania SEM SCC wykonanego z udziałem SP2 niepowodującego powstania nadmiernej zawartości powietrza; a) brak porów powietrznych, b) faza CSH. Badania własne