

Prof. Pierre-Claude Aïtcin

Faculty of Engineering, Sherbrooke, Canada

Domieszki: najważniejszy składnik nowoczesnego betonu

Admixtures: Essential Components of Modern Concrete

1. Wprowadzenie

Korzystny wpływ pewnych organicznych polimerów na właściwości betonu został wykryty zupełnie przypadkowo, tuż przed drugą wojną światową (1). Okazało się, że polinaftaleny sulfonowane i lignosulfoniany mogą zmniejszyć ilość wody zarobowej o około 5% przy utrzymaniu zadanej urabialności betonu. Te domieszki chemiczne zaczęto sprzedawać jako reduktory wody. Wykryto także, że wprowadzenie małej ilości pewnych substancji powierzchniowo-czynnych w trakcie mieszania betonu wprowadza miliony maleńkich bąbelczek powietrza, które znacznie poprawiają urabialność świeżego betonu i odporność na zamrażanie i rozmrażanie stwardniałego betonu (2). Odkryto także mniej lub więcej przypadkowo działanie innych cząsteczek, które mogą przyspieszać lub opóźniać hydratację cementu portlandzkiego, co dało początek przemysłowi chemii budowlanej. W tym okresie domieszki były głównie otrzymywane z tanich produktów ubocznych w celu zapewnienia ich konkurencyjności i opłacalności w związku z bardzo niską ceną cementu portlandzkiego.

Późna lata sześćdziesiąte i początek siedemdziesiątych były świadkami podejmowania wysiłków w celu dalszego zwiększenia urabialności betonu bez dodatkowej wody zarobowej, powodujące rozwój syntetycznych sulfonowanych polinaftalenów i polimalamin, odpowiednio w Japonii i w Niemczech (3,4). Ta nowa generacja reduktorów wody zwanych superplastyfikatorami pozwoliła na zmniejszenie zapotrzebowania na wodę od 5% do 15%. Rozpoczęto stosowanie superplastyfikatorów w celu poprawy urabialności

1. Introduction

The beneficial effects of some organic polymers on the properties of concrete were discovered quite by chance just before the Second World War (1). It came to light that polynaphthalene sulfonate and lignosulfonates could reduce the amount of mixing water by about 5% when producing a concrete of a given workability. These chemicals started to be sold as water reducers. It was also discovered that introducing a small amount of some tensioactive agents when mixing concrete entrained millions of tiny air bubbles that significantly improved the workability of the fresh concrete and the freeze-thaw resistance of hardened concrete (2). Other molecules that could accelerate or retard portland cement hydration were also discovered more or less by serendipity, giving rise to the admixture industry. At that time, admixtures were basically extracted from cheap by-products to keep them competitive and profitable given the very low cost of portland cement.

The late 1960s and early 1970s witnessed efforts to further increase concrete workability without additional mixing water, leading to the development of synthetic polynaphthalene and polymelamine sulfonates in Japan and Germany, respectively (3, 4). This new generation of water reducers – called superplasticizers – made it possible to reduce the water requirement from 5% to 15%. Superplasticizers started to be used to increase the workability of concretes of given water-cement ratios (w/c), to decrease the w/c for a given workability, or to both increase workability and decrease the w/c.

betonu o danym stosunku wodno-cementowym, w celu zmniejszenia tego stosunku przy założonej urabialności lub obu tych celów równocześnie, to jest zwiększenia urabialności i obniżenia w/c. Właściwości tych nowych polimerów były kluczowe dla rozwoju betonów o wysokiej wartości i umożliwiły wytwarzanie urabialnych betonów o dużym opadzie stożka przy w/c pomiędzy 0,30 – 0,40, a w pewnych przypadkach nawet bardzo małego, wynoszącego od 0,25 do 0,30. Praktyka wykazała jednak, że nie wszystkie cementy portlandzkie, z założenia równoważne z normalizacyjnego punktu widzenia, reagowały tak samo na ten sam superplastyfikator. To spowodowało wprowadzenie pojęcia kompatybilności i efektywności cementu i superplastyfikatora, w celu wyrażenia faktu, że pewne cementy współpracują dobrze z polisulfonami, podczas gdy inne nie. W tym ostatnim przypadku urabialność mogła ulec poprawie na bardzo krótki okres, aby następnie gwałtownie pogorszyć się, nawet nawet po 10 do 30 minutach, w najgorszych przypadkach.

W związku z tym, że rynek związany z betonami wysokowartościowymi rozwijał się szybko znaczną część badań poświęcono lepszemu zrozumieniu zachowania cementu portlandzkiego w obecności polisulfonianów. Ten wysiłek badawczy podjęty w ciągu lat dziewięćdziesiątych spowodował utworzenie nauki o domieszkach. Można teraz powiedzieć, że domieszki rozwinęły się bardziej w wyniku osiągnięć naukowych niż metodą prób i błędów. Ich sposób działania jest lepiej zrozumiały, podczas gdy problemy kompatybilności i efektywności można wyjaśnić i skorygować w niektórych przypadkach. Ostatnio pojawiły się na rynku nowe rodzaje domieszek mające na celu poprawę pewnych aspektów właściwości betonu: domieszki modyfikujące lepkość i zmniejszające skurcz.

Korzyści ze stosowania superplastyfikatorów polisulfonowych i polikarboksylowych, domieszek zmniejszających lepkość i skurcz będą omówione krótko w tym artykule.

2. Flokulacja cementu portlandzkiego

Cząstki cementu portlandzkiego ulegają wolniej lub szybciej flokulacji, po zetknięciu się z wodą. Zjawisko to możemy łatwo zaobserwować po zmieszaniu 50 g cementu portlandzkiego z litrem wody w kalibrowanym naczyniu. Po 10 do 30 minutach cząstki cementu osiadają na dnie pojemnika i zajmują 2 do 3 razy większą objętość niż 50 g suchego cementu. Po dodaniu 5 ml superplastyfikatora do roztworu wstrząsaniu pojemnikiem stwierdzimy, że zawiesina cementu portlandzkiego pozostanie trwała, a cząstki cementu będą osiadać zgodnie z wymiarami ziarn. Tę sedimentację można wykorzystać w celu oznaczenia wymiaru cząstek (5).

Ta silna tendencja cząstek cementu portlandzkiego do flokulacji w przypadku zetknięcia z wodą jest związana z licznymi ładunkami elektrycznymi, które występują na ich powierzchni w trakcie końcowego przemiału. We flokulach cementowych zostaje uwięziona woda w związku z tym potrzeba pewnej dodatkowej ilości wody

The performance of these new polymers was crucial to the development of high-performance concrete, making it possible to produce workable high-slump concretes with w/c between 0.30 and 0.40 and, in some cases, as low as between 0.25 and 0.30. Practice revealed, however, that not all portland cements—supposedly equivalent through standardization—reacted the same way with the same superplasticizer. This gave rise to the notion of cement–superplasticizer compatibility and robustness to account for the fact that some cements worked well with polysulfonates, while others did not. In the latter case, workability could be increased for a very short period of time, but was lost very rapidly, even within 10 to 30 minutes in the worst cases.

Since the market for high-performance concrete was then rapidly developing, a significant amount of research went into better understanding the behavior of portland cement in the presence of polysulfonates. This research effort, carried out during the 1990s, resulted in the creation of the science of admixtures. It can now be said that admixtures are developed more scientifically rather than by trial and error. Their mode of action is better understood, while compatibility and robustness problems can be explained and corrected in some cases. More recently, two new types of admixtures have appeared on the market to improve some aspects of concrete performance: viscosity modifying agents and shrinkage reducing admixtures.

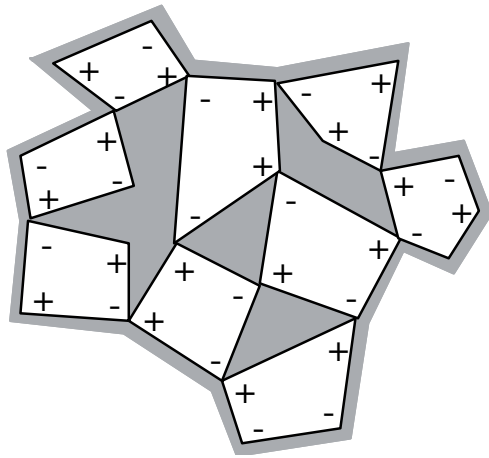
The benefits of polysulfonate and polycarboxylic superplasticizers, viscosity modifying agents, and shrinkage reducing admixtures will be reviewed briefly in this paper.

2. Portland cement flocculation

Portland cement particles flocculate more or less rapidly when they come into contact with water. This phenomenon can be readily observed by dispersing 50 g of any portland cement in a 1-L graduated container of water. After 10 to 30 minutes, cement particles will have settled to the bottom of the container and occupy 2 to 3 times the volume of the 50 g of dry cement. After adding 5 ml of superplasticizer to the solution and shaking the container, it can be observed that the Portland cement suspension remains stable and that the cement particles settle according to their grain size. This sedimentation can be used to determine cement particle size (5).

This strong tendency of Portland cement particles to flocculate when in contact with water is related to the numerous electric charges that appear on their surface during final grinding. Cement flocs entrap some water, so that additional mixing water is needed to improve concrete workability (Figure 1). The addition of this water that will not combine with Portland cement particles is catastrophic from the standpoint of durability and strength because it weakens the concrete. The basic rule is the greater the water added, the weaker and less durable the concrete.

Water reducers and superplasticizers, which are, in fact, relatively efficient dispersants (2), counteract the tendency of cement



Rys. 1. Flokulacja cząstek cementu według Kreijgera (6)

Fig. 1. Flocculation of cement particles according to Kreijger (6)

zarobowej w celu poprawy urabialności betonu (rysunek 1). Ta dodatkowa ilość wody, która nie zostanie związana z cząstkami cementu portlandzkiego jest bardzo niekorzystna z punktu widzenia trwałości i wytrzymałości gdyż osłabia one beton.

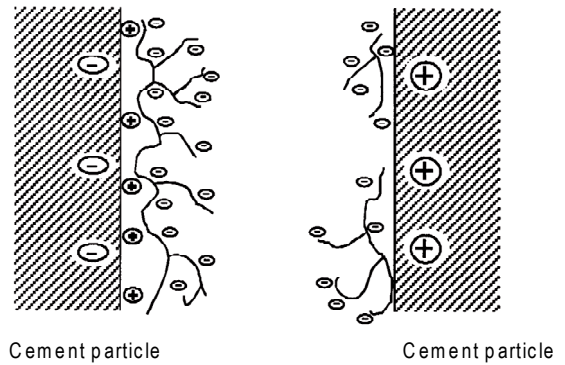
Reduktory wody i superplastyfikatory, które są w rzeczywistości stosunkowo skutecznymi dodatkami dyspergującymi (2), przeciwdziałają tendencji cząstek cementu do flokulacji. Zobojętnienie ładunków elektrycznych może mieć głównie naturę elektrostatyczną w przypadku sulfonatów (lignosulfoniany, polinaftaleny i polimelaminy) lub są wynikiem efektu sterycznego w przypadku polikarboksylianów (rysunek 2).

Jak to wspomniano wcześniej doświadczenie uczy, że cząstki pewnego cementu mogą zostać skutecznie zdyspergowane, podczas gdy flokulacja ulega tylko pewnemu opóźnieniu w innych przypadkach. Co wpływa na te różnice? Dlaczego pewne superplastyfikatory zapewniają betonowi utrzymanie opadu stożka lub tylko jej nieznaczny spadek w okresie 90 minut po zmieszaniu z wodą, a w innych przypadkach utrzymanie opadu nie trwa dłużej niż 10 minut? Odpowiedź brzmi, że polisulfoniany i poliakrylany wykazują wtórne oddziaływania inne niż tylko zrównoważenie powierzchniowych ładunków elektrycznych cząstek cementu portlandzkiego. W szczególności reagują one wolniej lub szybciej z pewnymi aktywnymi centrami na powierzchni cząstek cementu, szczególnie na centrach C_3A jak to pokazano na rysunku 3.

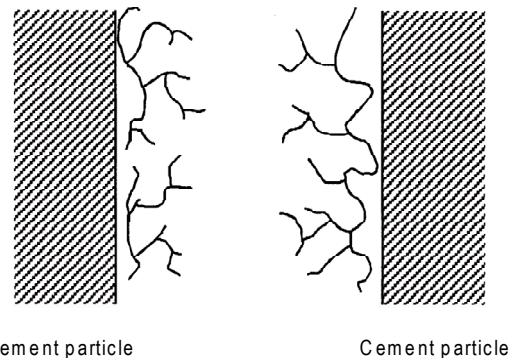
2.1. Polisulfoniany

Zależnie od reaktywności C_3A i początkowej dostępności jonów SO_4^{2-} podczas hydratacji cementu cząsteczki polisulfonianu ulegają związaniu w różnym stopniu, zmniejszając opad stożka mieszanki betonowej. W rzeczywistości cząsteczki polisulfonianu współzawodniczą z cząstkami gipsu w zobojętnianiu C_3A podczas i po zmieszaniu cementu z wodą. Uważa się, że układ cement-superplastyfikator jest niekompatybilny gdy wzrost lepkości następuje szybko. Na przykład jest powszechnie znane, że większość białych cementów nie jest kompatybilna z polinaftalenami i poliaminami sulfonowanymi ponieważ posiadają one bardzo dużą zawartość C_3A i bardzo małą siarczanów alkaliów.

Electrostatic repulsion



Steric repulsion



Rys. 2. Sposób działania superplastyfikatorów (8)

Fig. 2. Modes of action of superplasticizers according to (8)

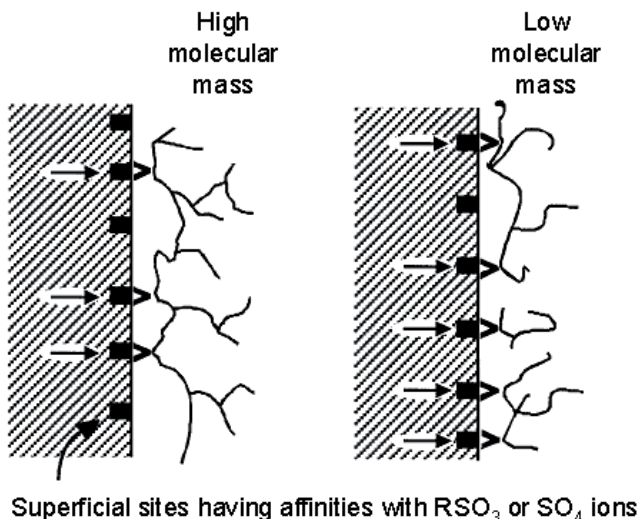
particles to flocculate. The neutralization of the electric charges can be essentially electrostatic in nature, in the case of sulfonates (lignosulfonates, polynaphthalene, and polymelamine), or results from steric repulsion, in the case of polycarboxylates (Figure 2).

As stated above, experience shows that the particles of some cements can be readily dispersed, while flocculation is only somewhat delayed in other cases. What accounts for this difference? Why do some superplasticized concretes retain their slump or only lose a few centimeters during the 90 minutes after mixing, while, in other cases, retention doesn't last more than 10 minutes?

The answer is that polysulfonates and polyacrylate polymers have secondary effects other than simply neutralizing surface electric charges on Portland cement particles. In particular, they react more or less rapidly with some active sites on the surface of the cement particles, essentially C_3A sites, as shown in Figure 3.

2.1. Polysulfonates

Depending on the reactivity of the C_3A and the initial availability of SO_4^{2-} ions during cement hydration, polysulfonate molecules are consumed to varying degrees, reducing concrete slump. In fact, polysulfonate molecules compete with gypsum molecules in neutralizing C_3A during and after mixing. The cement-superplasticizer combination is said to be incompatible when slump occurs rapidly. For example, it is common knowledge that most white cements are not compatible with polynaphthalene and polymelamine sul-



Rys. 3. Zajęcie centrów aktywnych przez polisulfonian (8)

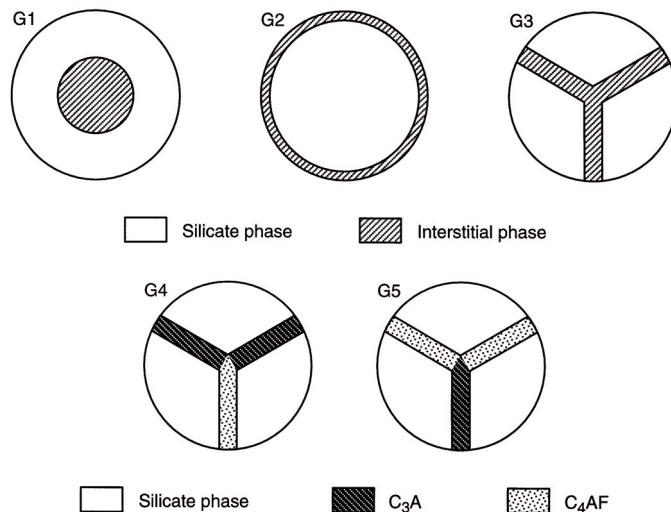
Fig. 3. Neutralization of active sites by a polysulfonate according to (8)

Ten ubytek cząsteczek polisulfonianu wyjaśnia także dlaczego polisulfoniany powinny być dodawane raczej na końcu mieszania niż na początku. Takie podejście zapewnia, że większość aktywnych centrów C_3A zostaje zneutralizowana przez siarczan wapnia dodany do cementu podczas mielenia, przed dodaniem superplastyfikatora. Ten sposób postępowania wyjaśnia także dlaczego niektórzy technolodzy zalecają „poświęcenie” pewnej ilości lignosulfonianu na początku mieszania betonu, po którym wprowadza się polinaftalen lub poliaminę sulfonowaną na końcu mieszania. Stosuje się także technikę podwójnego dodawania, w której pewną ilość superplastyfikatora wprowadza się na początku mieszania (około 1/3), wiedząc że zostanie ona stracona, a resztę na końcu mieszania betonu.

W związku z tym, że skuteczność polisulfonianów jest związana z ładunkami elektrycznymi i centrami aktywnymi na powierzchni cząstek cementu, udział poszczególnych faz klinkierowych i ich rozmieszczenia na powierzchni cząstek cementu ma duże znaczenie. Na przykład rozważmy działanie polisulfonianu na pięć teoretycznych cząstek cementu pokazanych na rysunku 4. Cząstka G1 jest zbudowana wyłącznie z krzemianów, cząstka G2 składa się wyłącznie z substancji wypełniającej, a cząstka G3 jest mieszaniną wszystkich faz. Więcej cząsteczek polisulfonianu będzie reagować z cząstką G2 niż cząstką G3, a żadna z cząstką G1. Cząstką G4 i G5 zawierają taką samą substancją wypełniającą jednak udział C_3A i C_4AF jest odwrotny. Cząsteczka polinaftalenu będzie reagowała w większym stopniu z cząstką G4 niż z cząstką G5 bowiem C_4AF jest mniej reaktywny niż C_3A .

Ponadto rozpuszczalność siarczanów alkaliów, które powstają w klinkierze podczas jego wypalania oraz siarczanu wapniowego dodanego w trakcie przemiatu cementu w dużym stopniu wpływa na zachowanie polisulfonianów ponieważ SO_4^{2-} uwolnione przez te siarczany konkuruje z grupami SO_3^- polisulfonianu w reakcji z C_3A .

W końcu jest dobrze znane, że występują znaczne różnice w szyb-



Rys. 4. Hipotetyczna budowa cząstek cementu

Fig. 4. Theoretical cement particles

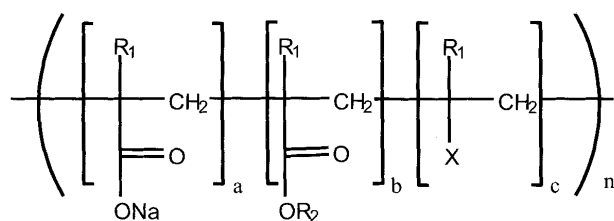
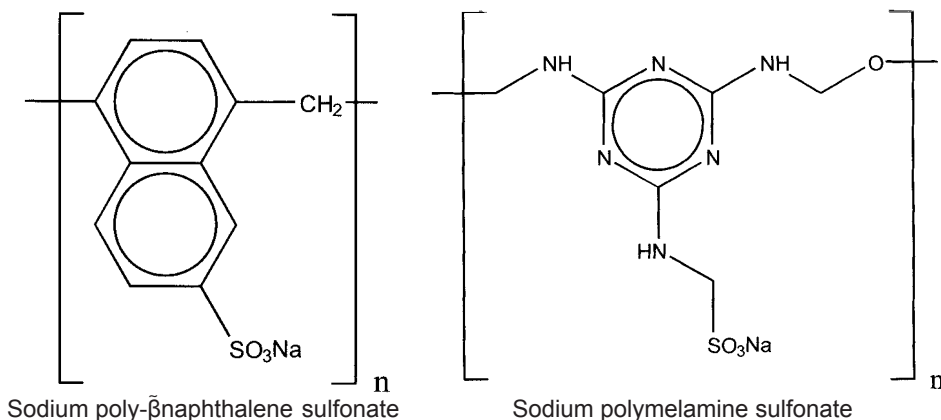
fonates because they usually have very high C_3A and very low alkali-sulfate contents.

This loss of polysulfonate molecules also explains why polysulfonates should be introduced at the end of mixing rather than at the beginning. This procedure ensures that a maximum of C_3A sites are neutralized by the calcium sulfate added during final grinding before the superplasticizer is introduced. This mode of action also accounts for why some concrete technologists recommend using a sacrificial lignosulfonate at the start of mixing, followed by the introduction of a polynaphthalene or polymelamine sulfonate at the end of mixing, or a double introduction technique in which a certain amount of superplasticizer is introduced at the beginning of mixing (about 1/3)—knowing that it will be lost—and the rest at the end of mixing.

Since the efficiency of polysulfonates is linked to the electrical charges and active sites on the surface of cement particles, the proportion of clinker phases and their distribution on the surface of cement particles are very important. For example, let us consider the action of a polysulfonate on the five theoretical cement particles shown in Figure 4. For polysulfonate molecules, particle G1 is composed exclusively of silicates, particle G2 is composed exclusively of interstitial phase, and particle G3 is a mixture of both. More polysulfonate molecules will react with particle G2 than with particle G3; none will with particle G1. Particles G4 and G5 have the same interstitial phase, although the C_3A and C_4AF contents are reversed. A polynaphthalene molecule will react more with particle G4 than with particle G5 because C_4AF is less reactive than C_3A .

Moreover, the solubility of the alkali sulfates that are formed on the clinker during its firing and by the calcium sulfate added during final grinding greatly influence polysulfonate performance because the SO_4^{2-} liberated by these sulfates compete with the SO_3^- termination of the polysulfonate when reacting with the C_3A .

Finally, it is well-known that there are significant differences in the



$R_1 = \text{H or } \text{CH}_3$
 $R_2 = \text{CH}_3, \text{EO, PO or EO-PO}$
 $X = \text{CN, SO}_3, \text{etc}$

Polyacrylate copolymer

Rys. 5. Struktura cząsteczkowa kilku superplastyfikatorów (8)

Fig. 5. Generic molecular structure of some superplasticizers according to (8)

kości rozpuszczania gipsu, półwodnianu, odwodnionego gipsu (także błędnie nazywany rozpuszczalnym anhydrytem) i naturalnego anhydrytu. Jest także powszechnie wiadome, że różne formy polimorficzne C_3A (regularna lub ortorombowa) wpływają na jego reaktywność: regularny C_3A jest bardziej reaktywny. W klinkierze C_3A jest regularny gdy zawartość w klinkierze alkaliów jest mała i ortorombowy gdy klinkier ma dużo alkaliów. W rzeczywistości obie formy C_3A występują w tym samym klinkierze.

W związku z tymi różnymi warunkami jest oczywiste, że działanie polisulfonianu na pewien klinkier może się znacznie różnić.

2.2. Polikarboksylany

Syntetyczne polimery organiczne zawierające grupy karboksylowe (COOH) określane jako poliakrylany lub polikarboksylany są skutecznymi dodatkami dyspergującymi cement portlandzki. W rzeczywistości grupy karboksylowe ulegają (jonizacji) dysocjacji w zasadowych roztworach takich jak zawieszina cementu portlandzkiego. Polikarboksylany wywierają także drugi efekt gdyż wykazują bardzo skuteczne działanie kompleksujące w stosunku do jonów dwu i trójwartościowych i mogą czasami napowietrzać beton. Wzory strukturalne polikarboksylanów ukazały się po raz pierwszy na początku lat osiemdziesiątych.

Chemicznie większość polimerów polikarboksylanowych zawiera wspólny łańcuch główny poliakrylatowy lub polimetaakrylatowy (szkielet). Różne łańcuchy boczne funkcjonalizowane tlenkami są doczepione do łańcucha głównego i złożone z grup: tlenki polietylenu, tlenki polipropylenu lub mieszane tlenki tych grup. Gdy

initial solubility of gypsum, hemihydrate, dehydrated gypsum (also improperly referred to as soluble anhydrite), and natural anhydrite. It is further common knowledge that the different polymorphic forms of C_3A (cubic or orthorhombic) influence its reactivity: cubic C_3A is the more reactive form. In clinker, C_3A is cubic when clinker alkali content is low and orthorhombic when clinker alkali content is high. In fact, both forms of C_3A occur in the same clinker.

Given this great diversity of situations, it should be obvious that polysulfonate action on a particular cement can vary extensively.

2.2. Polycarboxylates

Synthetic organic polymers bearing a carboxylic group (COOH) – referred to as either polyacrylates or polycarboxylates – are efficient Portland cement dispersants. Indeed, the carboxylic group becomes ionized in alkaline solutions such as a Portland cement suspension. Polycarboxylates have a secondary effect in that they are very effective complexants for di- and trivalent ions and they can sometimes entrain air bubbles. Formulations of polycarboxylates first appeared in the early 1980s.

Chemically, most polycarboxylate polymers share a common polyacrylate or polymethacrylate main chain (backbone). Various side chains are grafted on to the main chain as pendant groups: polyethylene oxides (PEO), polypropylene oxides (PPO), or mixed PEO-PPO. When all the side chains are aligned parallel or perpendicularly to the main chain, the polymers look like a comb, so they are referred to as comb-like polymers.

Variations in backbone length, side-chain density, and side-chain length can generate a great variety of polymers with a quite broad range of physicochemical and functional properties. Moreover, since various other functional groups (such as phosphonates, phosphates, sulfates, hydroxyls, ethers, amides, and amines) can be grafted into the acrylate-derived polymer, it is possible to generate a nearly infinite variety of polymers with mixed functionality. Hopefully, a few new formulations will provide the basis for an in-depth evaluation of these superplasticizers with various types of cementitious systems, as was done in the 1990s with polynaphthalene and polymelamine sulfonates.

The perfect, universal polycarboxylate—if it exists, which I personally doubt—has not been discovered yet, despite the claims in some enthusiastic and optimistic marketing literature. The current issue with polycarboxylate superplasticizers is that they are still in their infancy technologically. New formulations are appearing almost every year and the chemical formulation of some commercial

wszystkie łańcuchy boczne są ułożone równolegle lub prostopadle do łańcucha głównego polimery przyjmują postać grzebień i są one określane jako polimery „grzebieniowe”.

Zmiany długości łańcucha głównego gęstości ułożenia łańcuchów bocznych i długości łańcuchów bocznych prowadzi do powstania dużej zmienności polimerów z dużym zakresem fizykochemicznych i funkcjonalnych właściwości. Ponadto ponieważ różne inne grupy funkcyjne (takie jak estry kwasu fosforowego, fosforany, siarczany, wodorotlenki, etery, amidy, aminy) mogą zostać przyłączone do polimerów wywodzących się z akrylanów możliwe jest utworzenie prawie nieskończonej ilości różnorodnych polimerów. Na szczęście niewiele nowych formuł będą stanowiły podstawę dla głębokiej oceny tych superplastyfikatorów z różnymi rodzajami układów cementowych, jak tego dokonano w latach dziewięćdziesiątych z sulfonianami polinaftalenowymi i polimelaminowymi.

Doskonały, uniwersalny polikarboksylan, jeżeli taki istnieje, w co ja osobiście wątpię, nie został jeszcze wynaleziony, pomimo entuzjastycznych deklaracji w literaturze handlowej. Bieżące zagadnienie związane z superplastyfikatorami polikarboksylanowymi jest takie, że znajdują się one w ich początkach technologicznych. Nowe kompozycje pojawiają się nieomal każdego roku, a składy chemiczne niektórych handlowych superplastyfikatorów polikarboksylanowych ulegają zmianie 2 lub 3 razy w roku, pomimo że są sprzedawane pod tą samą nazwą firmową.

W zasadzie wielofunkcyjne podejście daje duże możliwości dla poprawy dyspergujących i upłynniających właściwości różnych stosowanych układów cementowych. Tak ocenie przedstawia się zagadnienie jednak brak zrozumienia jak różne grupy funkcyjne reagują wzajemnie z licznymi fazami w układach cementowych oznacza, a kompozycje polikarboksylanowe są rozwijane w oparciu o metodę prób i błędów. Kompatybilność i efektywność kombinacji cement-polisulfoniany nie było łatwe do zbadania pomimo tak „prostych” polimerów jakimi są polisulfoniany i z tego względu logicznie (rozumując) należy oczekiwać, że zjawiska związane ze stosowaniem polikarboksylanów będą jeszcze bardziej złożone.

3. Domieszki modyfikujące lepkość

W przypadku kompatybilnych, efektywnych kombinacji cement-superplastyfikator można uzyskać beton o początkowym rozplywie (lepkości) 200 mm, oraz które nie stwarzają ryzyka segregacji przy zmianach stosunku w/c od 0,30 do 0,40. Takie mieszanki zachowują rozplyw wynoszący około 150 mm w ciągu 90 minut po zmieszaniu pozwalający na ułożenie betonu bez wibrowania.

Zwiększenie początkowego rozplywu powyżej 200 mm staje się problematyczne w związku ze znacznie większym ryzykiem segregacji: zaczyn cementowy jest zbyt płynny aby utrzymać ziarenka piasku w zawieszynie i/lub zaprawa jest zbyt płynna aby utrzymać duże ziarna kruszywa w zawieszynie. Otrzymanie niemal ciekłego betonu nazywanego „samozagęszczalnym”, który płynie swobodnie wymaga sporządzenia zaczynu cementowego o większej lepkości. Można to osiągnąć kilkoma sposobami. Jednym

polycarboxylate superplasticizers change 2 or 3 times in a year, yet are marketed under the same name.

In principle, the multifunctional approach offers great potential for optimizing the dispersion and fluidification properties of the different cementitious systems used. As things now stand, however, the lack of understanding of how the different functional groups interact with the numerous phases in cementitious systems means that polycarboxylate formulations are developed by trial and error. The compatibility and robustness of polysulfonate–cement combinations were not easy to study with such “simple” polymers as polysulfonates, so it is reasonable to expect that the phenomena involved in using polycarboxylates will be even more complex.

3. Viscosity modifying admixtures

Compatible, robust cement–superplasticizer combinations can yield concretes with an initial slump of about 200 mm and that do not present any risk of segregation when the w/c ranges from 0.30 to 0.40. Such mixes retain their slump of about 150 mm for 90 minutes after mixing, allowing placement with a minimum of vibration.

Increasing the initial slump over 200 mm becomes problematic due to the dramatically higher risk of segregation: the cement paste is too fluid to maintain the sand particles in suspension and/or the mortar is too fluid to hold the coarse aggregate in suspension. Obtaining an almost fluid concrete termed “self compacting” that flows freely requires making the cement paste more viscous. This can be achieved in a number of ways. One is to increase the fines content in the mix and, of course, the amount of superplasticizer. This is the method recommended by cement producers. Another way is to add a viscosity modifying admixture (VMA) to the mix without increasing the amount of fines to increase paste viscosity. Most commercial VMAs are composed of methylcellulose, or different gums, and the like. This is the approach advocated by admixture companies. The third alternative consists in slightly increasing the amount of fines by using a small amount of VMA and adjusting the amount of superplasticizer. Usually, I prefer this approach, since it offers more flexibility, although it requires an optimization process. I recognize that the other two ways have been used successfully in the field.

4. Shrinkage reducing admixtures

One of the main causes of plastic, autogenous, and drying shrinkage is the surface tension and angle of contact of the menisci developed in the capillary pore system of the cement paste. Shrinkage occurs in pores 2.5 to 5 μm in diameter. Menisci cannot form in smaller pores and the tensile stresses generated in larger ones are too small (7). Consequently, one approach to reducing shrinkage is to add an admixture to the mix that will reduce the surface tension of the interstitial liquid in the fresh and hardened concrete. This is precisely what commercial shrinkage reducing

jest zwiększenie zawartości drobnych proszków w mieszance i oczywiście dodatku superplastyfikatora. Jest to metoda zalecana przez producentów cementu. Inną drogą jest dodanie domieszki modyfikującej lepkość do mieszanki bez zwiększenia zawartości drobnych proszków w celu zwiększenia lepkości zaczynu. Większość handlowych domieszek modyfikujących lepkość składa się z metylocelulozy lub z różnych żelatyn (klejów) lub tym podobnych. Jest to podejście zalecane przez firmy wytwarzające domieszki. Trzeci wariant polega na nieznacznym zwiększeniu zawartości drobnych proszków i dodaniu niewielkiej ilości domieszki modyfikującej lepkość oraz na odpowiednim dostosowaniu ilości superplastyfikatora. Zwykle ja polecam to właśnie podejście ponieważ daje większą elastyczność, jednak wymaga ono przeprowadzenia optymalizacji. Stwierdzam jednak, że pozostałe dwa warianty były stosowane z powodzeniem w praktyce.

4. Domieszki zmniejszające skurcz

Jedną z głównych przyczyn skurczu plastycznego, autogenicznego i suszenia jest napięcie powierzchniowe i kąty menisków utworzonych w układzie porów kapilarnych w zaczynie cementowym. Skurcz zachodzi w porach o średnicy od 2,5 do 5 μm . Menisk nie może się wytworzyć w mniejszych porach i naprężenia rozciągające powstające w większych porach są za małe (7). W związku z tym metodą zmniejszenia skurczu jest dodanie domieszki do mieszanki, która obniży napięcie powierzchniowe cieczy wypełniającej pory w świeżym i stwardniałym betonie. To jest właśnie wpływ wywierany przez handlowe domieszki zmniejszające skurcz (mieszanina glikolu i eteru). Domieszki zmniejszające skurcz nie eliminują autogenicznego lub skurczu suszenia; one zmniejszają go do poziomu, który praktycznie usuwa ryzyko powstawania pęknięć. Mogą one również być stosowane skutecznie jako uzupełnienie do przechowywania w parze (fogging) lub w wodzie lub stosowania nasyconego, lekkiego kruszywa. Zaletą domieszek zmniejszających skurcz jest, że wpływają one na masę betonu.

Moim osobistym zaleceniem w celu pokonania skurczu plastycznego jest stosowanie dojrzewania w parze, a następnie w wodzie w celu eliminacji autogenicznego i skurczu suszenia. Ja dalej zalecam stosowanie domieszki zmniejszającej skurcz jako uzupełnienie w krytycznych przypadkach, w których dwie poprzednie metody nie mogą być łatwo stosowane.

O ile chodzi o skurcz suszenia elementy betonowe, które dojrzewały w wodzie przez 7 dni, mogą wytrzymać skurcz suszenia z minimalną ilością spękań.

5. Wnioski

Domieszki są kluczowymi składnikami nowoczesnych betonów. Stosowane w małych ilościach mogą bardzo skutecznie poprawić właściwości świeżego i stwardniałego betonu; jego długoterminową trwałość i jego ekonomiczną konkurencyjność. Domieszki nie są już uzyskiwane z tanich produktów ubocznych; większość jest obecnie specjalnie wytwarzana dla przemysłu betonów przy zasto-

admixtures (glycol, ether blend) do. Shrinkage reducing admixtures do not eliminate autogenous or drying shrinkage: they reduce it to a level that practically eliminates the risk of cracking. They can also be used effectively as a complement to fogging or water curing, or to the use of saturated lightweight aggregates. The advantage of shrinkage reducing admixtures is that they act on the mass of the concrete.

My personal recommendation for fighting plastic shrinkage is to use fogging, followed by 7 days of water curing to counter autogenous and drying shrinkage. I further recommend the use of a shrinkage reducing admixture as a complement in critical cases in which the two preceding methods cannot be easily implemented.

As far as drying shrinkage is concerned, concrete elements that have been water cured for 7 days can withstand drying shrinkage with a minimum of cracking.

5. Conclusion

Admixtures are definitely key components of modern concretes. Used in small quantities, they can drastically improve the properties of fresh and hardened concrete, its long-term durability, and its economical competitiveness. Admixtures are no longer extracted from cheap by-products: most are now specially made for concrete according to a relatively complicated synthesis process. These are not arcane miracle products because the new science of admixtures is developing. We now have a clearer understanding of how admixtures work and this spurs the development of new products. Four admixtures were presented in this paper to focus on progress in this new science.

The perfect universal admixture appears forever beyond our grasp because Portland cement clinker is made from unprocessed (not beneficiated), very common raw materials: they are very cheap and have a highly variable composition at the level of their minor components. While these minor components occur in very small proportions in the clinker, their effects on admixture action can be significant and not always positive.

Admixture use in the future will be affected by the cement industry's recent trend towards using all kinds of waste in preparing the raw meal and waste-based fuels (the so-called alternative fuels) for firing the kilns. This will increase the variability of the Portland cement clinker and complicate somewhat the use of concrete admixtures that are increasingly synthetic products specially prepared for the cement and concrete industries. This represents an interesting challenge for researchers. In the not-so-distant future, cement will be marketed with a list of recommended compatible admixtures.

sowaniu stosunkowo skomplikowanych procesów syntezy. Nie są one tajemniczymi, cudownymi produktami, ponieważ nowa wiedza o domieszkach rozwija się. Mamy obecnie lepsze zrozumienie tego jak działają domieszki i to ułatwia rozwój nowych produktów. Cztery domieszki przedstawiono w tej publikacji koncentrując się na postępie w tej nowej dziedzinie nauki.

Doskonale uniwersalna domieszka jest zawsze poza naszym zasięgiem ponieważ klinkier cementu portlandzkiego jest wytwarzany z powszechnych surowców nie poddanych żadnej wstępnej obróbce; są one bardzo tanie i mają bardzo zmienny skład oraz udział składników ubocznych. Gdy te składniki uboczne występują w bardzo małej ilości w klinkierze, one wpływają na działanie domieszek może być znaczne i nie zawsze korzystne.

Domieszki stosowane w przyszłości będą pod wpływem przemysłu cementowego, w którym ostatnie kierunki polegają na stosowaniu różnych rodzajów odpadów w przygotowaniu zestawu surowcowego i odpadowych paliw (nazywane paliwami alternatywnymi) do opalania pieców. Spowoduje to wzrost zmienności klinkieru cementu portlandzkiego i komplikuje w pewnym stopniu stosowanie w betonie domieszek, które są w coraz większym stopniu produktami syntetycznymi specjalnie przygotowanymi dla przemysłów cementowego i betonowego. Stanowi to bardzo interesujące wyzwanie badawcze. W niezbyt odległej przyszłości cement będzie wytwarzany z listą zalecanych, kompatybilnych domieszek.

LITERATURA / REFERENCES

1. G.R. Tucker, US Patent 2 141 569, Concrete and Hydraulic Cement, p. 5, (1938).
2. V. Dodson, Concrete Admixtures, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-00149-5, p. 211, (1990).
3. K. Hattori, Experience with Mighty Superplasticizer in Japan, ACI SP-62, pp. 37-66, (1979).
4. A. Meyer, Experiences with the Use of Superplasticizers in Germany, ACI SP-62, pp. 21-36, (1979).
5. P.-C. Aïtcin, C. Poulin, A Rapid Grain-Size Analysis Method, Journal of Materials, Vol. 7, No 2, June, pp. 113-118, (1972).
6. P.C. Kreijger, Plasticizers and Dispersing Admixtures, Admixtures, Concrete International, The Construction Press, p. 1-16, London 1980.
7. K. Khayat, Viscosity Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials – An Overview, Cement and Concrete Research, Vol. 20, pp. 171-188.
8. R. Rixom, N. Mailvaganam, Chemical Admixtures for Concrete, Third Edition, P.E. and F.N. Spon Ltd., London, 1999, p. 437.

Warunki prenumeraty na 2007 r.

Wpłaty na prenumeratę można dokonywać na ogólnie dostępnych blankietach w Urzędach Pocztowych (przekazy pieniężne) lub Bankach (polecenie przelewu), przekazując środki na adres: „Cement-Wapno-Beton” Spółka z o.o. 30-003 Kraków, ul. Lubelska 29.

Konto: PKO BP S.A. I O/Kraków nr 21 1020 2892 0000 5102 0018 6171

Na blankiecie wpłaty należy czytelnie podać nazwę zamawianego czasopisma, liczbę zamawianych egzemplarzy, okres prenumeraty oraz własny adres.

„Cement-Wapno-Beton” – dwumiesięcznik
Cena 1 egz. – 40 zł,

Prenumerata roczna – 240 zł
Prenumerata roczna – 80 € lub 100\$

Zamówienia na prenumeratę można przysyłać bezpośrednio na e-mail lub faxem do redakcji podając numer NIP-u.

Ogłoszenia przyjmuje: „Cement-Wapno-Beton” Sp. z o.o., ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków, tel./fax: +48 12 632 29 95.

Adres do korespondencji: ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków

e-mail: cwb@polskicement.com.pl

Redakcja nie bierze odpowiedzialności za treść publikowanych ogłoszeń