

# Zwiększenie napowietrzenia mieszanki SCC pod wpływem działania superplastyfikatorów karboksylanowych

## The increase of air content in SCC mixes under the influence of carboxylate superplasticizer

### 1. Wprowadzenie

Podstawowa właściwość samozagęszczalnej mieszanki betonowej polega na samorzutnym uwalnianiu pęcherzyków powietrza, zatrzymanych podczas procesu jej mieszania (13). Co ciekawsze, zachodzące w tym procesie samozagęszczanie mieszanki nie jest objęte powszechnie stosowanymi metodami badań samozagęszczalności.

Z punktu widzenia mechanicznych właściwości samozagęszczalnego betonu (SCC) najkorzystniejsza jest mieszanka wykazująca najmniejszą zawartość powietrza. Problem zbyt dużej zawartości powietrza staje się tym ważniejszy, im projektowana klasa betonu jest wyższa, ponieważ wraz z udziałem cementu w mieszance betonowej wzrasta zawartość zatrzymanego przez nią powietrza. W związku z tym mechaniczne właściwości betonu ulegają znacznemu pogorszeniu (1% powietrza, może zmniejszyć aż o 5% wytrzymałość betonu na ściskanie).

Na podstawie wyników wielu badań samozagęszczalnych mieszanek betonowych autorzy stwierdzili, że zawierają one zbyt dużo powietrza, co było wynikiem działania superplastyfikatora, pomimo tego iż spełniały one kryteria samozagęszczalności (ulegały samorzutnemu odpowietrzaniu). Ponadto, cząsteczki superplastyfikatora powinny tak modyfikować powierzchnię cząstek stałych, aby zachować ich hydrofilowy charakter.

W artykule przeanalizowano wpływ różnych mechanizmów działania superplastyfikatorów, ważnych ze względu na powstawanie i zachowanie się pęcherzyków powietrza w samozagęszczalnej mieszance betonowej. Ponadto, zaproponowano metody postępowania, mające na celu zapobieganie występowaniu nadmiernego napowietrzenia samozagęszczalnych mieszanek betonowych.

### 2. Materiały i metody badań

Przyjęto założenie, że wywołane działaniem superplastyfikatora napowietrzenie mieszanki betonowej w dużym stopniu zależy od jej składu. W celu sprawdzenia, czy założenie to jest słuszne, za-

### 1. Introduction

One of the property of self-compacting concrete (SCC) mixtures consists in self removal of air bubbles, trapped during the process of mixing (13). It is puzzling, that in the criterion of self-compactibility this phenomenon is not taken into consideration in commonly used self-compacting tests.

As far as the strength of self-compacting concrete are considered the most favourable situation is when the mix has the lowest air content. The problem of too high air content becomes more fundamental when the concrete's designed class is higher, because with the increase of cement share in concrete the content of the trapped air also increases. This can cause substantial concrete strength lowering because 1% of air content may reduce up to about 5% of its compressive strength.

In several studies of self-compacting concrete the authors found out too high air content in several mixes which was the result of superplasticizer influence in spite of fulfilling by these mixes the self-compactibility criteria. Moreover, the superplasticizer molecules should modify the surface of solid particles in such a way that their hydrophilic character is maintained.

This paper deals with the superplasticizers (SP) influence on air content and air-pores structure in self-compacting concrete mix. Moreover, the method is proposed, which aim is to eliminate the excessive air-entrainment in concrete mixtures.

### 2. Method and materials

The assumption was made that the effect of superplasticizer on air-entrainment of the mixture, depends of its composition. In order to verify the correctness of this assumption some compositions of self-compacting concretes were prepared [Table 1]. In one case concrete contained silica fume (PK) and in some siliceous fly-ash (PL), or lime flour (MW). The chemical base of superplasticizer (SP) were polycarboxylates.

stosowano kilka składów samozagęszczalnych betonów [tablica. 1]. Betony zawierały w jednym przypadku pył krzemionkowy PK, a w kilku popiół lotny PL, lub mączkę wapienną MW. Bazę chemiczną superplastyfikatora SP stanowiły polikarboksylany.

Zawartość powietrza określano zgodnie z normą PN-EN 12350-7, a gęstość mieszanki według PN-EN 12350-6, natomiast średnicę rozplywu, jak i jego czas według ASTM C 143. Wszystkie badania samozagęszczalnych mieszanek betonowych wykonywano w temperaturze 20°C, co ma szczególne znaczenie, gdyż temperatura wpływa zarówno na właściwości reologiczne mieszanki, jak i na zawartość powietrza. W przypadku dwóch betonów: SCC-1 i SCC 2 zbadano strukturę porowatości zgodnie z normą PN-EN 480-11 w IPPT PAN.

### 3. Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki badań właściwości samozagęszczalnej mieszanki pokazano na rysunkach 1 ÷ 4. Mieszanki wykazały nadmierne napowietrzenie (> 2%), które było wynikiem działania superplastyfikatora (rysunek 1), pomimo tego, że spełniły kryteria samozagęszczalności [rysunki 3 i 4]. Zawartość powietrza wzrastała wraz ze wzrostem stosunku w/s [rysunek 2]. Przyczyną tego efektu był wpływ superplastyfikatora obniżający powierzchniowe napięcie ciekłej fazy w zaczynie, jak to wykazały wcześniejsze badania (6). Wraz ze wzrostem udziału wody w mieszance, napowietrzenie powiększało się, podobnie jak ma to miejsce w przypadku domieszki napowietrzającej.

Wyniki badań przedstawione na rysunku 5 potwierdzają wpływ wzrostu napowietrzenia na zmniejszenie rozplywu mieszanek. Należy jednak zaznaczyć, że wpływ ten jest zmienny i zależy w dużym stopniu od składu mieszanek (7).

The air content was determined according to PN-EN 12350-7, and the mixture density according to PN-EN 12350-6, whereas the flow diameter and its time were measured according to ASTM C 143. All tests of self-compacting concrete mixtures were executed at 20°C, which is particularly important as the temperature influences both the rheological concrete behaviour and its air content. In order to examine the pores structure of SCC-1 and SCC-2 the tests according to the PN-EN 480-11 were made in IPPT PAN in Warsaw.

### 3. Experimental results and discussion

The results of self-compacting mixes examination are shown in figures 1÷4. The mixtures had the excessive air-content (> 2%), which was the effect of superplasticizer influence [Figure 1], despite fulfilling by all mixes the self-compactibility criteria [Figures 3 and 4] The air content increased with the rise of w/s ratio [Figure 2]. The reason of such effect was the influence of the superplasticizer on the decreasing of the liquid phase in surface tension in the paste, as other tests proved (6). With the increase of water in the mix, the air-entrainment effect is higher, similarly to found with air-entraining admixture.

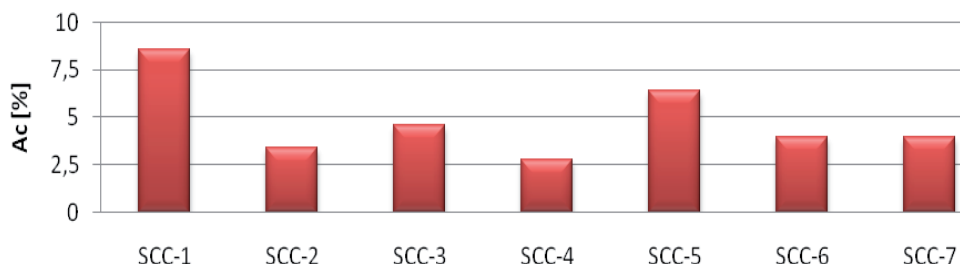
The results of SCC-1 and SCC-2 concrete porosity structure examination are depicted in table 3 and on figures 6÷8. The porosity structure were compatible with accepted criteria, which provide concrete's protection against freeze action (2), although the problem of these recommended criteria to larger group of concretes is still taken into consideration (5). In case of SCC-2 the air pores spacing factor was suitable, but concrete was not freeze-resistant. The reason of this was the presence of irregular, incorrectly located air voids [Figure 8]. In connection with given remarks, the evaluation of potential SCC-2 freeze-resistance, carried out according to the

Tablica 1 / Table 1

#### SKŁAD SAMOZAGĘSZCZALNYCH BETONÓW

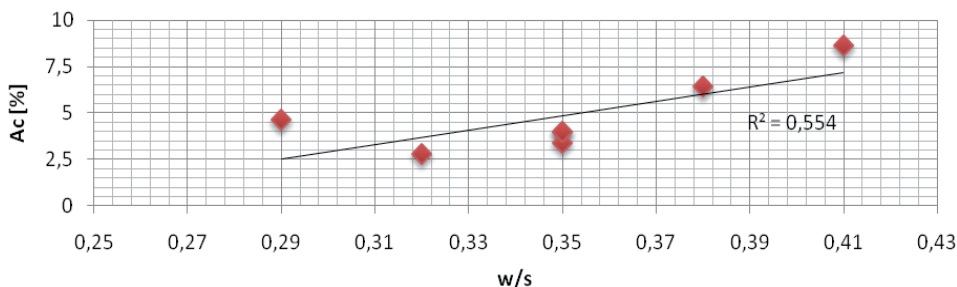
#### THE SCC COMPOSITION

Beton Concrete	Rodzaj cementu Kind of cement	PK [% m.C.]	PL [%m.C.]	MW [%m. C]	w/c	w/s	Kruszywo [kg/m <sup>3</sup> ] Aggregate			SP [% m.C.]
							0-2 mm	2-8 mm	8-16 mm	
SCC-1	CEM I 32,5 R	10	43	0	0,59	0,41	802	837	0	0,70
SCC-2	CEM II/B-V 32,5R – HSR	0	43	0	0,51	0,35	658	686	0	0,80
SCC-3	CEM II/B-M (V-LL) 32,5R	0	43	0	0,42	0,29	792	826	0	0,72
SCC-4	CEM II/B-S 32,5R	0	43	0	0,46	0,32	599	625	0	2,65
SCC-5	CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA	0	43	0	0,55	0,38	884	923	0	0,72
SCC-6	CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA	0	0	10	0,4	0,35	909	432	259	0,95
SCC-7	CEM III/A 32,5N – LH/HSR/NA	0	0	30	0,5	0,35	909	432	259	1,11



Rys. 1. Zawartość powietrza [Ac] w samozagęszczalnych mieszankach

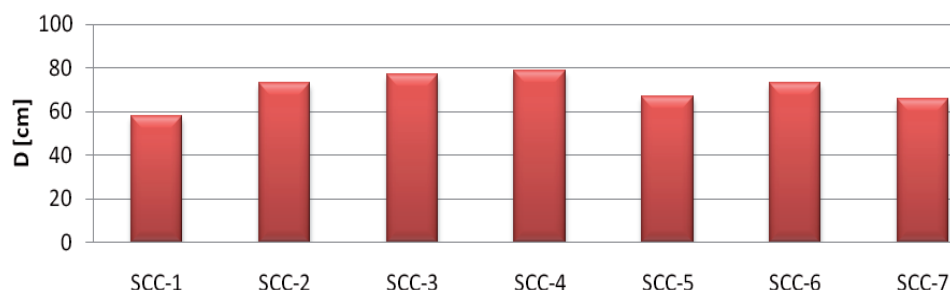
Fig. 1. Air volume in self-compacting mixes



Rys. 2. Wpływ w/s na zawartość powietrza w samozagęszczalnych mieszankach

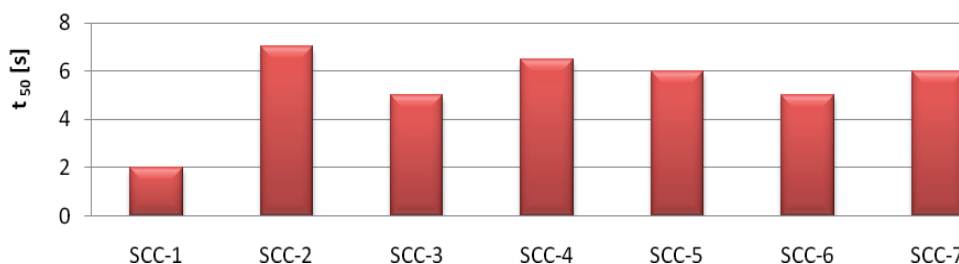
Fig. 2. The influence of w/s on the air volume in self-compacting concrete mixes

Wyniki badań struktury porów w betonach betonów SCC-1 i SCC-2 zebrano w tabelicy 3 oraz pokazano na rysunkach 6 ÷ 8. Struktura porowatości była zgodna z przyjętymi kryteriami, które powinny zapewniać ochronę betonu przed działaniem mrozu (1), aczkolwiek zagadnienie zalecanych wartości tej struktury w stosunku do coraz szerszej grupy betonów stanowi wciąż dyskusyjne zagadnienie (6). W przypadku betonu SCC-2 rozstaw porów powietrznych spełniał zalecane kryteria, lecz beton nie był odporny na mróz. Przyczyną była obecność nieregularnych, pustek powietrznych, niekorzystnie rozmieszczonych [rysunek 8]. W związku z przedstawionymi uwagami ocena potencjalnej mrozoodporności SCC-2, przeprowadzona według zasad stosowanych w przypadku betonów napowietrzonych, dała niekorzystny wynik. Co prawda, w badanych betonach wskaźnik rozmieszczenia porów był stosunkowo niski (0,22 mm) jak również wartość współczynnika  $\alpha$  była zadowalająca, to jednak brak mrozoodporności wiąże się ze wspomnianą wcześniej obecnością nieregularnych porów powietrznych, związanych ze złą budową strefy przejściowej kruszywo - matryca. Nie mają one regularnych typowych kulistych form porów powietrznych, zabezpieczających beton przed działaniem mrozu. Natomiast próbka SCC-1 spełnia wymagania dotyczące mrozoodporności [tabela 3], a struktura porów powietrznych w tej próbce nie budziła zastrzeżeń, zwracała jednak uwagę zbyt duża



Rys. 3. Średnica rozplywu D samozagęszczalnych mieszanek

Fig. 3. The slump flow diameter D of self-compacting concrete mixes



Rys. 4. Czas rozplywu t<sub>50</sub> samozagęszczalnych mieszanek

Fig. 4. The time flow t<sub>50</sub> of self-compacting concrete mixes

procedure used for air-entrained concretes, is negative. Of course, in testes concretes, the pores' spacing factor was relatively low (0.22 mm) and also the  $\alpha$  ratio was correct, however, the presence of mentioned earlier irregular air pores in interfacial transition zone were the cause of bad results of frost resistance of this concrete. In case of SCC-1 sample, the requirements concerning concrete frost-resistance were fulfilled [Table 3], and its air-pores structure was also correct – one could only critically refer to too high air content. This concrete was freeze-resistant [Figure 7]. As an example the microstructure of SCC-1 sample was shown in Figure 15. Summarizing, on the SCC porosity structure the influence has also superplasticizer and this structure, can have adequate parameters on condition that the level of mixture fluidity is not too high.

## 4. The reasons of an excessive air-entrainment in SCC by the superplasticizer

### 4.1. The influence of SCC rheological characteristics on the self-removal of air bubbles

The air bubbles selfremoval from the self-compacting concrete mix under the influence of density difference, apart of plastic viscosity of the mixture, also the intergranular space dimension  $\delta_i$  [Figure 9] will

zawartość powietrza. Beton ten był mrozoodporny [rysunek 7]. Przykładowy obraz mikrostruktury próbki betonu SCC-1 pokazano na rysunku 15. Podsumowując można stwierdzić, że na strukturę porów w SCC ma także wpływ napowietrzające działanie superplastifikatora, a struktura ta może charakteryzować się odpowiednimi wartościami parametrów, pod warunkiem że stopień płynności mieszanki nie jest zbyt duży.

Tablica 3 / Table 3

Wartości parametrów struktury porowatości SCC

The porosity structure parameters

Beton Concrete	$\bar{L}$ [mm]	$\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ]	A [%]	A <sub>300</sub> [%]	$\Delta f_{cm}$ [%]
SCC-2	0,22	25,47	4,86	1,74	21
SCC-1	0,13	36,14	7,19	2,1	14

## 4. Przyczyny nadmiernego napowietżenia SCC pod wpływem superplastifikatora

### 4.1. Wpływ właściwości reologicznych SCC na uwalnianie pęcherzyków powietrza

Na ruch pęcherzyków powietrza uwalniających się z samozagęszczalnej mieszanki betonowej pod wpływem różnicy gęstości, obok lepkości plastycznej mieszanki, będzie także zdaniem autorów miała wpływ wolna przestrzeń międzyziarnowa [rysunek 9]. Od niej będzie zależeć krętość drogi pęcherzyków powietrza w objętości samozagęszczalnej mieszanki betonowej.

Wraz ze zwiększaniem się odległości pomiędzy ziarnami pęcherzyki powietrza mogą łatwiej wydostawać się z mieszanki betonowej. Natomiast gdy wpływ superplastifikatora przyczyni się do powstawania bardzo małych pęcherzyków, które mają dużą trwałość, pozostaną one w objętości mieszanki betonowej.

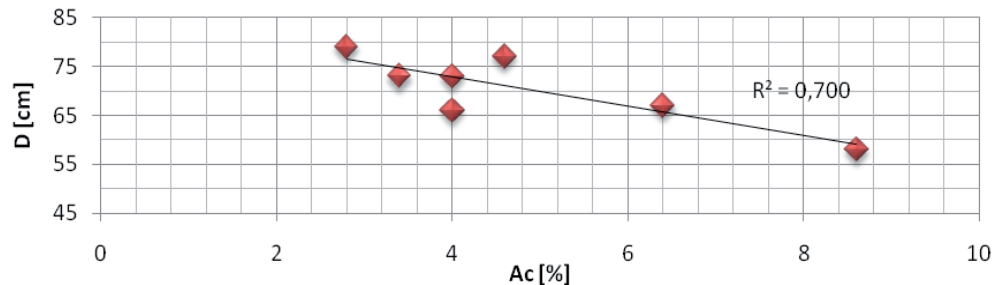
Pomiary konsystencji mieszanek pokazane na rysunku 3 dowodzą, że powszechnie przyjęte kryterium samozagęszczalności nie zapewnia dobrego usuwania powietrza z SCC, a przyczyną jest między innymi zbyt duża granica płynięcia. W związku z tym przeprowadzono kolejną serię badań zmniejszając stopniowo jej wartość przez zwiększanie dodatku superplastifikatora [tablica 4], w celu zmniejszenia oporów stawianych pęcherzykom powietrza w mieszance betonowej [porównaj (1)]. Zwiększenie dodatku superplastifikatora w przypadku mieszanki SCC6-3 spowodowało jej nieznaczny segregację. Pozostałe samozagęszczalne mieszanki betonowe nie wykazywały tego niekorzystnego zjawiska, przy czym mieszanka SCC6-2 miała najmniejszą zawartość powietrza [rysunek 10].

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD BADANYCH SCC

THE SCC COMPOSITION

Beton Concrete	SCC6-1	SCC 6-2	SCC 6-3
Zawartość SP SP content	1,10% m.C.	1,41% m.C.	1,90% m.C.
Zawartość SP SP content	1,25% m.C.	1,65 %m.C.	2,20% m.C.



Rys. 5. Wpływ ilości powietrza na rozptyw samozagęszczalnych mieszanek

Fig. 5. The influence of air volume on slump flow diameter of self-compacting concrete mixes

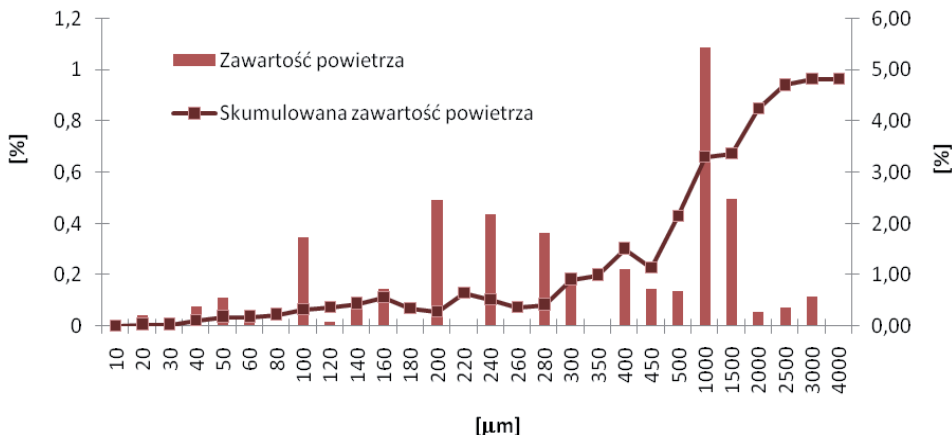
have great influence and should be taken into consideration. With the increase of intergranular space dimension, the air bubbles will be more freely removed from the concrete mix. When the influence of superplasticizer causes the formation of very small bubbles they will tend to stabilise.

As it was shown in Figure 3 the flow diameters fulfilling the commonly accepted self compactability criteria were inadequate for effective air removal from SCC mix, which was caused by too high yield value of this mix. In this context second series of tests, with the mixes with yield value gradually decreased [see (1)] by increasing the superplasticizer addition [Table 4]. Greater addition of superplasticizer caused in case of SCC6-3 mix slight segregation. The properties of remaining self-compacting concrete mixtures were stable, but SCC6-2 mix had the smallest air content [Figure 10]. The tests results have shown that the adequate fluidity of self-compacting concrete mix is a necessary condition to achieve low air content. However, the change of concrete mix consistency is only a correcting action and it does not eliminate the reasons of excessive air-entrainment.

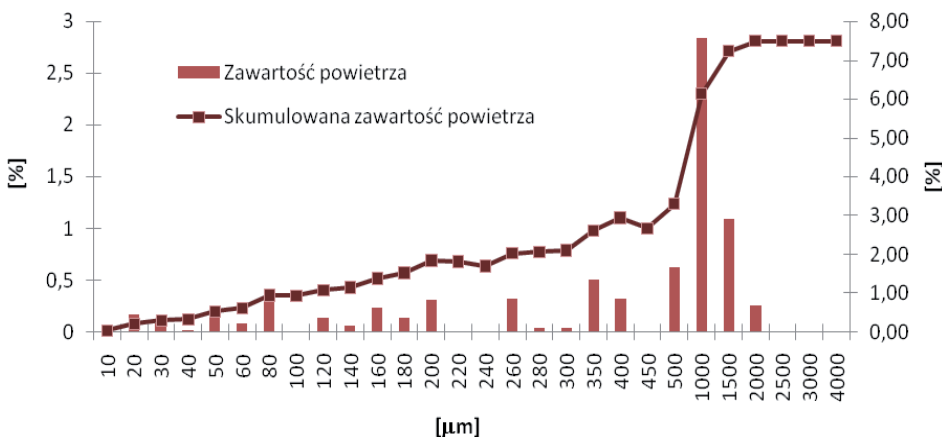
### 4.2. The influence of superplasticizer on air-entrainment of the concrete mix

Depending of the chemical base of superplasticizers, they can have the following effects in the concrete mix [Figure 11] (3, 8, 9):

- Creating “grease” layer on the cement and micro-filler grains, decreasing internal friction of concrete mix,
- Formation of adsorption layer of admixture molecules on cement grains with formation of negatively charged groups, causing their electrostatic repulsion, simultaneously their zeta potential is increasing,
- Decreasing the surface tension of water; there are surfactants admixtures,

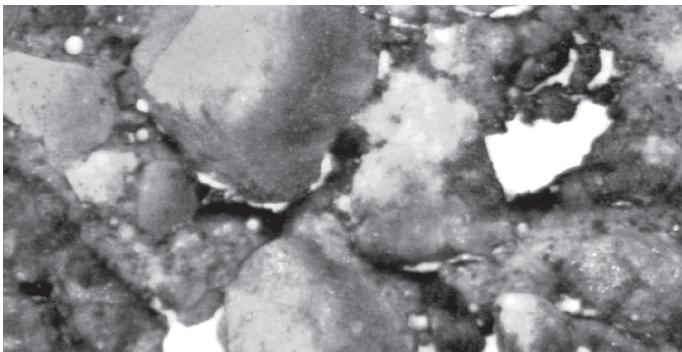


Rys. 6. Struktura porowatości próbki SCC-1  
Fig.6. The porosity characteristic of SCC-1 sample

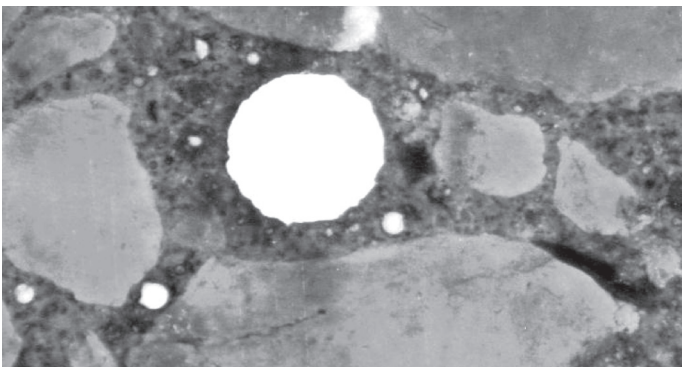


Rys. 7. Struktura porowatości próbki SCC-2  
Fig. 7. The porosity characteristic of SCC-2 sample

(a)



(b)



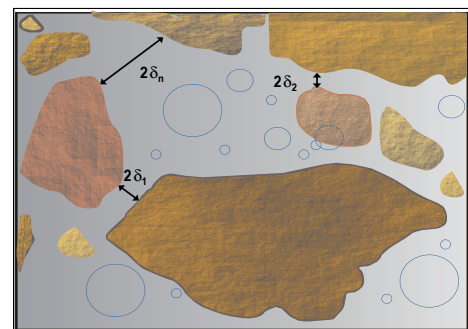
Rys. 8. Mikrostruktura betonu SCC-2 (a) i SCC-1 (b)  
Fig. 8. The microstructure of SCC-2 (a) and SCC-1 (b)

- Producing of steric hindrance effect by superplasticizers molecules with side chains, hindering the approach of cement particles; there are principally the admixtures of polycarboxylates group, copolymers of acrylic acid with acrylate CAE and cross linked acrylate resins.

The presence of functional groups in superplasticizers molecules, namely etheric, hydroxyl, and carboxyl are decreasing the surface tension of water [Figure 12b], producing the deflocculation of conglomerates and increase of wettability not only of cement grains but also of the whole mineral framework [Figure 12] (11).

There are superplasticizers which show only dispersion effect not decreasing surface tension of water solution [Figure 12b). There are for example: hydrocarboxylic acid salts, sulphonated melamine-formaldehyde resins, formaldehyde polycondensates salts of beta-naphtalen-sulphonic acid (5).

As Młodecki and Stebnicka show in their paper (4), air bubbles trapped in the presence of hydrophilic surfactants should not adhere to cement and aggregate particles, being uniformly dispersed in concrete mix [Figure 13]. Moreover, according to Młodecki and Stebnicka (4), these bubbles are slightly bigger than those trapped under the influence of air-entraining agent, but their stability is lower. Air bubbles trapped in the presence of air-entraining agent, reach the size of 20÷250 μm. Moreover, they adhere to the surface of cement particles [Figure 14] (4, 5). During concrete hardening, these pores are not filled with the hydration products, because C-S-H gel is preferentially formed on cement particles or between them. In connection with the concrete freeze-resistance it would be the best if the air bubbles were of 0.05÷0.1 mm diameter and would have the spacing factor of 0.15÷0.20 mm. Although the problem of



Rys. 9. Model przestrzeni międzyziarnowych  
Fig. 9. Model of volume size between aggregate grains

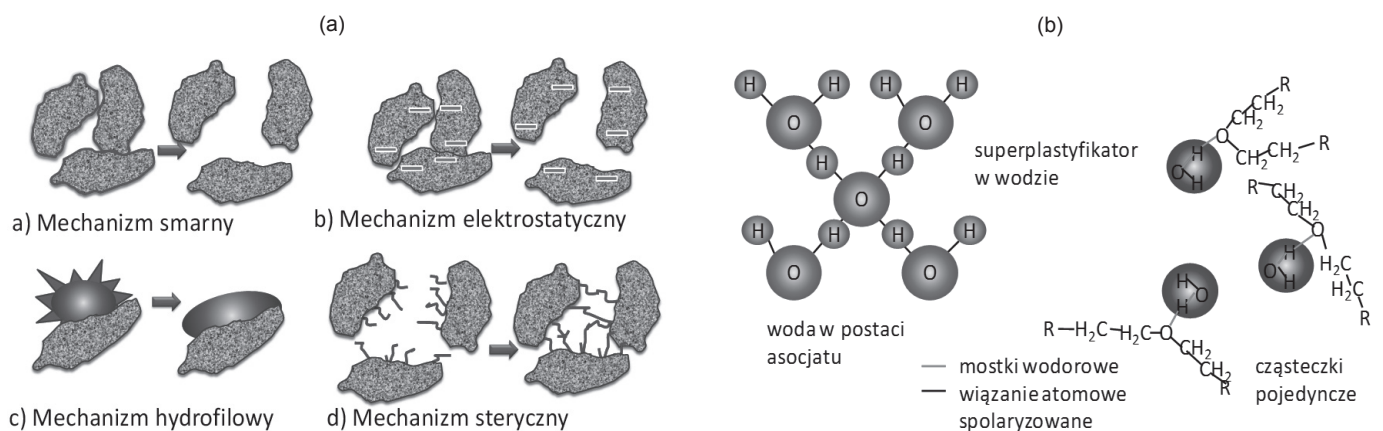
Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wykazują, że odpowiednia płynność samozagęszczalnej mieszanki betonowej jest warunkiem koniecznym do uzyskania małej zawartości powietrza. Jednak zmiana konsystencji mieszanki betonowej jest tylko zabiegiem korygującym i nie usuwa przyczyn powstania zbyt dużego napowietrzenia.

#### 4.2. Wpływ superplastyfikatorów na napowietrzenie mieszanki betonowej

W zależności od chemicznej bazy superplastyfikatorów, mogą one wywoływać w mieszance betonowej następujące zjawiska [rysunek 11] (3,4,5, 9):

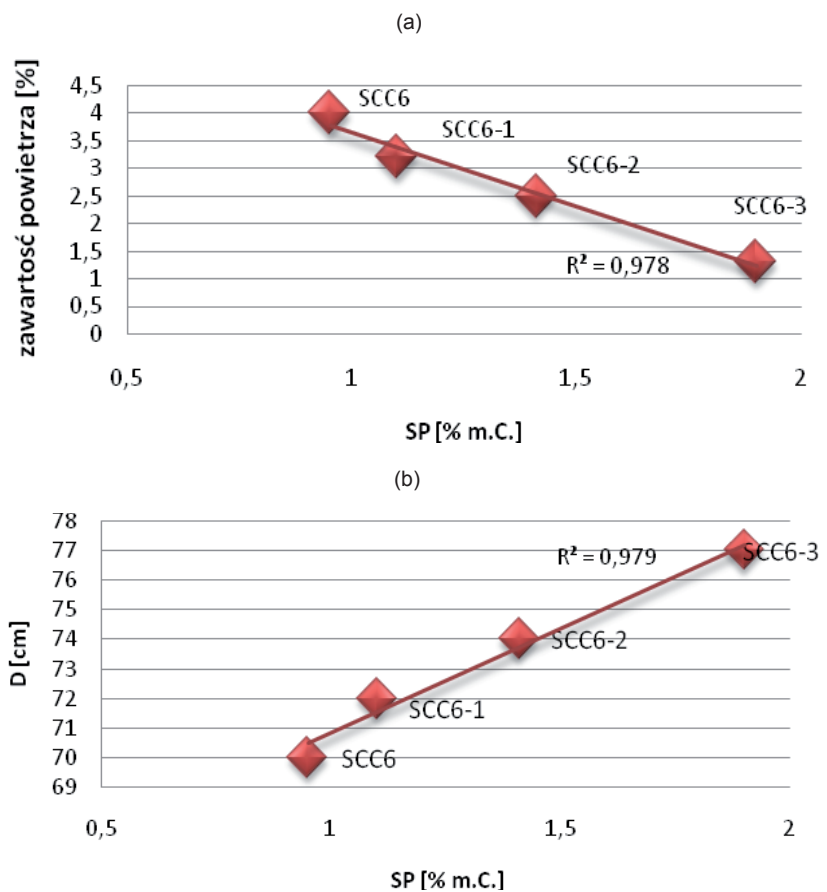
- powstawanie na ziarnach cementu i mikrowypełniaczy warstwy „smarnej”, zmniejszającej tarcie wewnętrzne w mieszance betonowej,
- adsorpcja na ziarnach cementu i nadanie powierzchni tych ziaren jednoimiennego ładunku elektrycznego, co wywołuje ich odpychanie siłami coulombowskimi, rośnie równocześnie ich potencjał elektrokinetyczny,
- zmniejszanie powierzchniowego napięcia wody; są to domieszki powierzchniowo-czynne,
- efekt steryczny związany z obecnością w cząsteczkach plastyfikatora łańcuchów bocznych utrudniających zbliżanie cząstek cementu; są to przede wszystkim domieszki z grupy polikarboxylantów (PC), kopolimerów kwasu akrylowego z akrylanami (CAE) oraz usieciowanych żywic akrylowych (CLAP).

Obecność różnych grup funkcyjnych w cząsteczkach plastyfikatorów (grupy eterowej, hydroksylowej i grupy karboksylowej) wywołuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody (rysunek 12b) powodując deflokulację asocjatu i zwiększenie zwilżalności nie tylko ziaren cementu, ale całego szkieletu mineralnego [rysunek 12] (11).



Rys. 11. (a) rodzaje mechanizmów wywoływanych oddziaływaniem superplastyfikatora (9); (b) deflokulacja wody pod wpływem superplastyfikatora, jako efekt obniżenia napięcia powierzchniowego (11)

Fig. 11. (a) different mechanism of superplasticizers influence (9); (b) water conglomerates defloculation under the influence of superplasticizer as the effect of surface tension diminution (11)

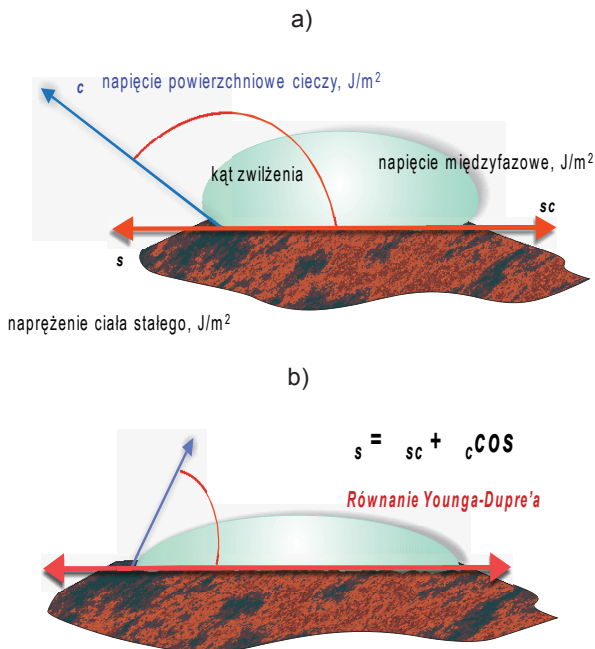


Rys. 10. Wpływ dodatku superplastyfikatora SP na zawartość powietrza w samozagęszczalnej mieszance (a) oraz jej rozplływ (b)

Fig. 10. Influence of SP addition on air content in SCC and its consistency

critical value of pores spacing factor in freeze-resistant concrete, depending on its type, is still the problem of discussion (5).

According Sakai et al. (12) the superplasticizers type is crucial regarding the size and share of air pores trapped under their influence [Figure 15], although with time of concrete hardening further changes of these proportions mainly take place [Figure16]. The addition of polycarboxylate superplasticizers, the air pores have

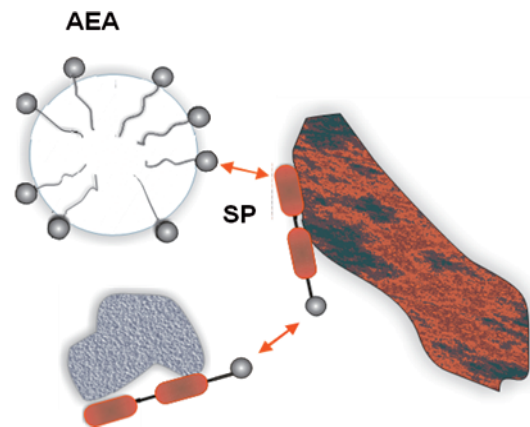


Rys. 12. Stan równowagi na granicy faz: ciało stałe – ciecz – powietrze, (a) mniejsza zwilżalność, (b) większa zwilżalność

Fig. 12. The equilibrium on the boundaries phases: solid – fluid – gas; a) lower wettability, b) higher wettability

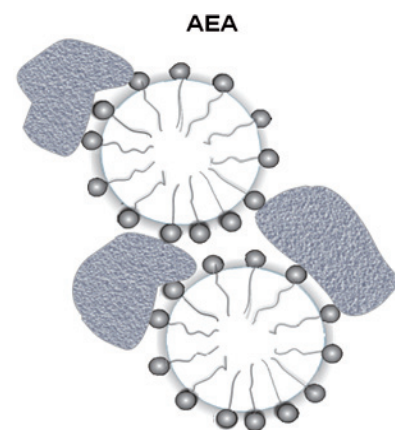
Są superplastyfikatory, które wykazują się działaniem tylko dyspergującym, nie zmniejszając napięcia powierzchniowego fazy ciekłej [rysunek 12b]. Są to na przykład sole kwasów hydrokarboksylowych, sulfonowane żywice melaminowo formaldehydowe, sole pikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalensulfonowego (5).

Jak podają w swej publikacji Młodecki i Stebnicka (4) pęcherzyki powietrza wytworzone przez hydrofilowe związki powierzchniowo czynne nie powinny przywierać do cząstek cementu i kruszywa, a pozostawać równomiernie rozproszone w mieszance betonowej [rysunek 13]. Ponadto, według tych autorów, pęcherzyki te są nieco większe niż pęcherzyki wytworzone w wyniku działania domieszki napowietrzającej, a ich trwałość jest mniejsza. Pęcherzyki powietrza pozostające w mieszance w wyniku działania domieszek napowietrzających mają wymiary w przedziale 20÷250 μm. Ponadto, „przyczepiają się” do powierzchni cząstek cementu [rysunek 14] (4, 5). Podczas twardnienia betonu powstałe pory nie zostają wypełnione produktami hydratacji, ponieważ żel C-S-H powstaje w roztworze, na ziarnach cementu, lub pomiędzy nimi. Z uwagi na odporność na mróz betonu najlepiej aby pęcherzyki



Rys. 13. Adsorpcja cząsteczki upłynniacza na ziarnach cementu i efekt odpychający końcowej grupy anionowej (4, 5)

Fig. 13. Adsorption of superplasticizer molecule on cement grains and repulsive effect of anion group (4, 5)



Rys. 14. Schemat układu cement – woda przy zastosowaniu środka napowietrzającego (anionowej substancji powierzchniowo czynnej) (4, 5)

Fig. 14. System cement-water with anionique surfactant (4, 5)

smaller diameters than pores trapped in case of lignosulphonate or naphthalene superplasticizers addition.

The results of other authors (10) presented in Table 5, show also that new superplasticizers generations present air-entraining action, which was proved too by the experiments of one of the authors (6).

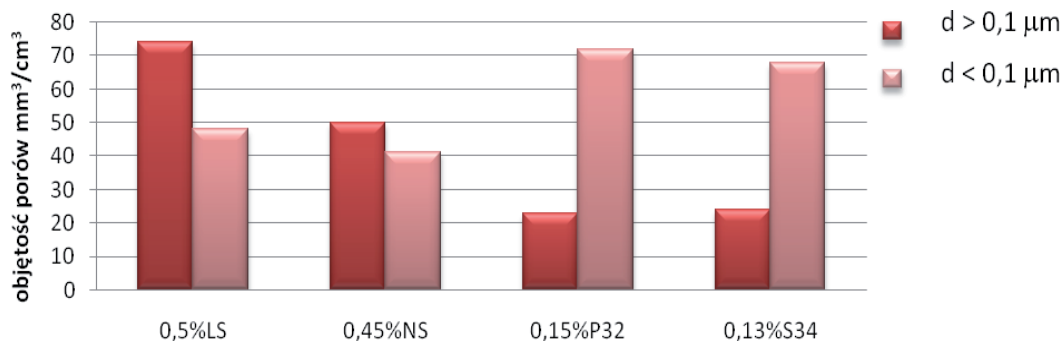
The excessive air-entrainment of the mixtures is caused mostly - by the decrease of surface tension of liquid phase in the paste by the PCP superplasticizer [Figures 17].

Tablica 5 / Table 5

WPŁYW RODZAJU SUPERPLASTYFIKATORA NA NAPOWIETRZENIE MIESZANKI BETONOWEJ (10)

INFLUENCE OF SP TYPE ON AIR-ENTRAINING AGENT (10)

Kind of SP	Lignosulfonate Ligno-sulfian LS	Sulfonated Naphtalene Formaldehyde Condensate SNF	Sulfonated Melanine Formaldehyde Condensate SMF	New Generation Superplasticizers	
				PolyCarboxylate Polyoxyethylene PCP	Amino Phosphonate Polyoxyethylene AAP
Effect	++	+	0	++	++



Rys. 15. Wpływ superplastyfikatora naftalenowego ( $\beta$ -NS,) i udoskonalonego lignosulfonianu [LS] oraz polikarboksylicznej (P32, S34) na strukturę porowatości betonu po 28 dniach dojrzewania (12)

Fig. 15. Influence of some SP, namely; naftalene sulfonate [ $\beta$ -NS], refined lignin sulfonate [LS] and polycarboxylate [P32, S34] on pore structure in 28-days old concrete (12)

miały wymiary w przedziale  $0,05 \pm 0,1$  mm oraz aby ich rozstaw w zaczynie wynosił  $0,15 \pm 0,20$  mm. Jednak zagadnienie krytycznej wartości rozstawu porów w odpornych na mróz różnych rodzajach betonów jest nadal zagadnieniem dyskusyjnym (6).

Rodzaj superplastyfikatora jest według Sakai et al. (12) ważny ze względu na wielkość oraz proporcje udziału porów powietrznych, uzyskiwanych w wyniku jego działania [rysunek 15], chociaż z upływem czasu twardnienia betonu zachodzą przeważnie dalsze zmiany tych proporcji [rysunek 16]. Przy stosowaniu superplastyfikatorów polikarboksylicznych pory powietrzne mają mniejsze średnice, niż pory powstałe w wyniku działania superplastyfikatorów lignosulfonianowych, czy też naftalenowych.

Wyniki innych autorów (10) przedstawione w tabelicy 5 wykazują także, że nowe generacje superplastyfikatorów mają działanie napowietrzające, co dowiodły również doświadczenia przeprowadzone przez jednego z autorów tej pracy (6).

Nadmierne napowietrzenie mieszanki spowodowane jest – w głównej mierze – obniżeniem napięcia powierzchniowego fazy ciekłej w zaczynie [rysunek 17] przez superplastyfikator PCP.

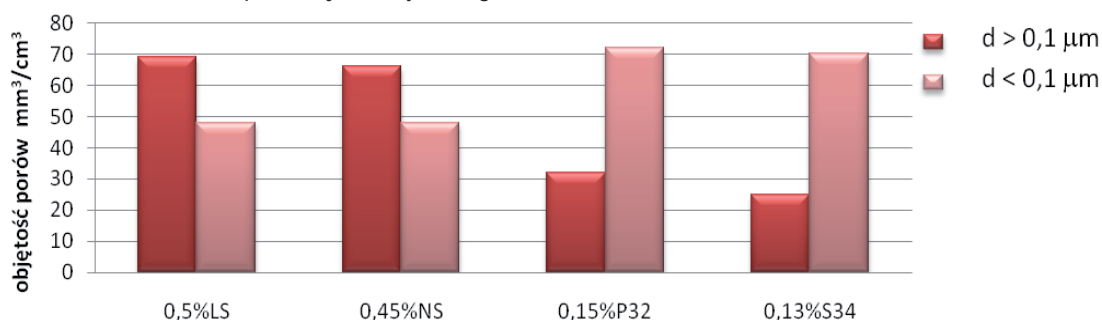
#### 4.3. Wpływ napięcia powierzchniowego fazy ciekłej zaczynu na napowietrzenie SCC

Napięcia powierzchniowe wody z kranu [stosowanej do przygotowania próbek betonu], wody destylowanej i tej pierwszej z dodatkiem domieszek zmierzono za pomocą metody stalagmo-

#### 4.3. The influence of surface tension of paste pores solution on SCC air-entrainment

Surface tension of tap water (used for concrete sample production), distilled water and the first with admixtures addition was measured applying stalagmometric method. The results of measurements are presented in Figure 18 and show that superplasticizer reduces the surface tension of paste pores solution in a significant manner, but when superplasticizer and air-entraining admixture are added simultaneously, the decrease of surface tension is much higher. This simultaneous addition of two admixtures to selfcompacting concrete mix does not give the great air-entraining effect [Figure 19], because concrete mix is more fluid, which causes that the part of air bubbles is not stabilise. It results, that the mixture's air-entrainment with superplasticizer and air-entraining agent is lower than in case without the use of the first [Figure 19]. It should be mentioned that simple surfactants assure fines pores trapping with smaller spacing factor than the combinations of different air-entraining agents in combinations with superplasticizers (2).

Moreover, the degree of pores solution surface tension decrease by superplasticizer depends on paste composition [Figure 20]. The air-entrainment of concrete mix is higher when the mix contains silica fume (PK) or is produced from CEM III. It should be mentioned that in case of pastes with these mineral additions, a faster change of fluidity occurs, which influences on the time limit in which the self-removal of air bubbles from the mixture occurs.



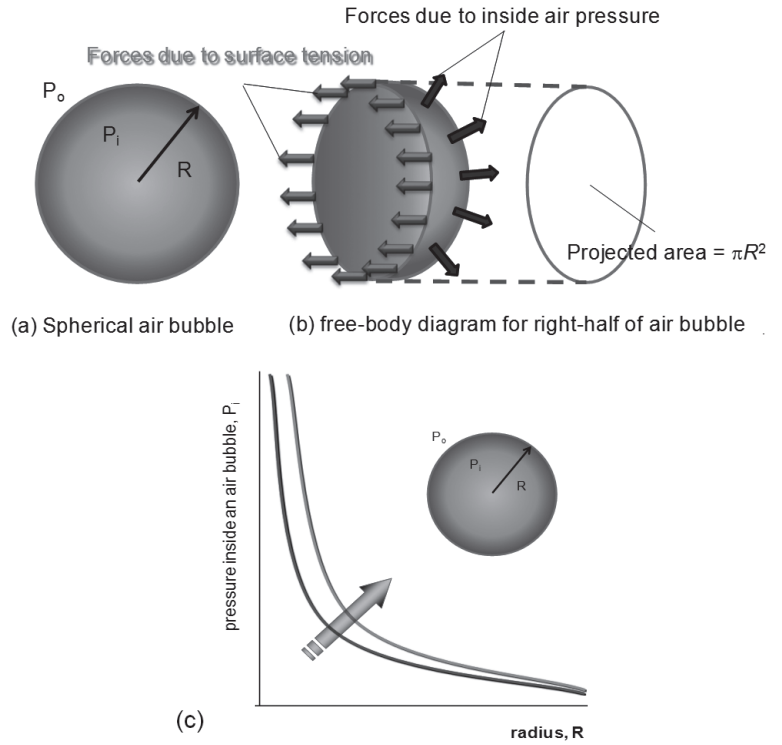
Rys. 16. Wpływ tych samych superplastyfikatorów co na rysunku 15, tylko po 90 dniach dojrzewania betonu (12)

Fig. 16. Influence of the same superplasticizers as on figure 15, but after 90 days of curing (12)



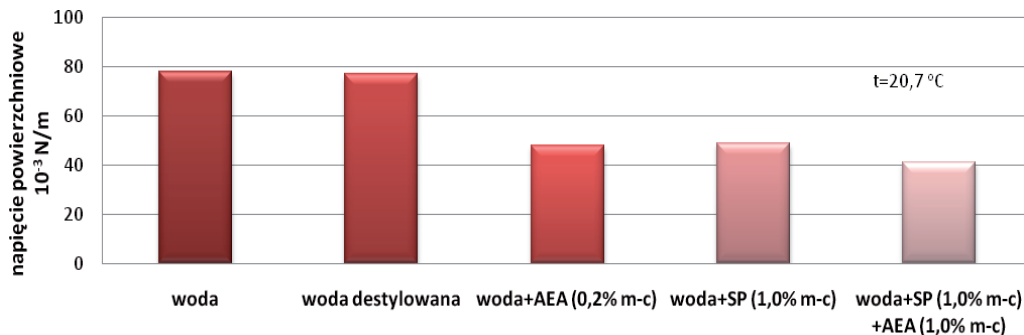
metrycznej. Wyniki przeprowadzonych pomiarów pokazano na rysunku 18. Wykazują one, że superplastyfikator zmniejsza znacznie napięcie powierzchniowe wody, przy czym wpływ ten jest większy w przypadku równoczesnego dodatku domieszki napowietrzającej. Ten równoczesny dodatek dwóch domieszek do samozagęszczalnej mieszanki betonowej nie powoduje tak dużego napowietżenia [rysunek 19] ponieważ mieszanka jest bardziej płynna, co powoduje, że część banieczek nie jest trwała. W związku z tym napowietżenie mieszanki z dodatkiem superplastyfikatora i domieszki napowietrzającej jest mniejsze niż w przypadku braku tego pierwszego [rysunek 19]. Trzeba podkreślić, że proste substancje powierzchniowo czynne dają na ogół drobne pory, o mniejszym rozstawie niż kombinacje różnych środków napowietrzających łącznie z superplastyfikatorami (2).

Ponadto obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu przez superplastyfikator zależy od składu zaczynu [rysunek 20]. Napowietżenie mieszanki betonowej jest większe, gdy mieszanka zawiera pył krzemionkowy (PK) lub została wykonana z CEM III. Należy również zaznaczyć, że te ostatnie zaczyny wykazują najszybszą, niekorzystną zmianę płynności, co powoduje skrócenie czasu, w którym mieszanka samorzutnie uwalnia pęcherzyki powietrza.



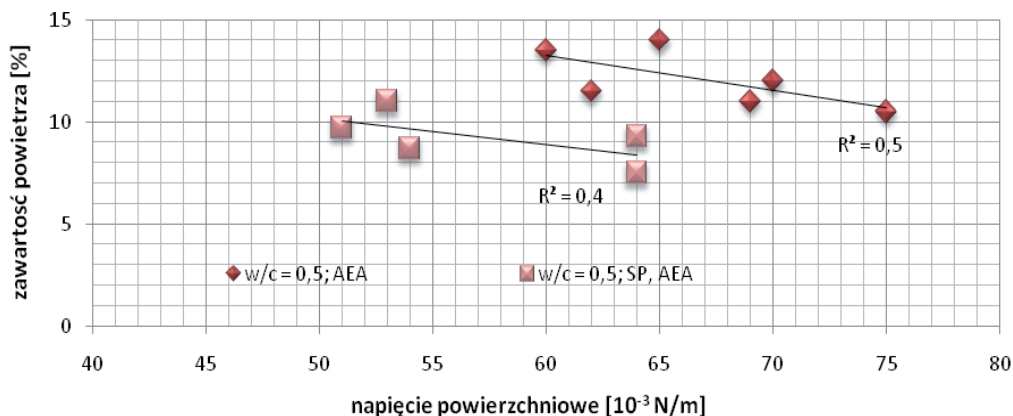
Rys. 17. a) siły pokazane po lewej stronie rysunku są związane z napięciem powierzchniowym b) siły prostopadłe do powierzchni kulistej są spowodowane ciśnieniem powietrza w banieczce powietrza (11); c) wewnętrzne i zewnętrzne ciśnienia wywierane na banieczkę powietrza wynoszą odpowiednio  $P_i$  i  $P_o$  (1)

Fig. 17. (a) the forces pointing to the left are due to the surface tension (b) the forces pointing perpendicular to the hemispherical surface are due to the air pressure inside the bubble (14); (c) the inner and outer pressures on the spherical air bubble are  $P_i$  and  $P_o$ , respectively (1).



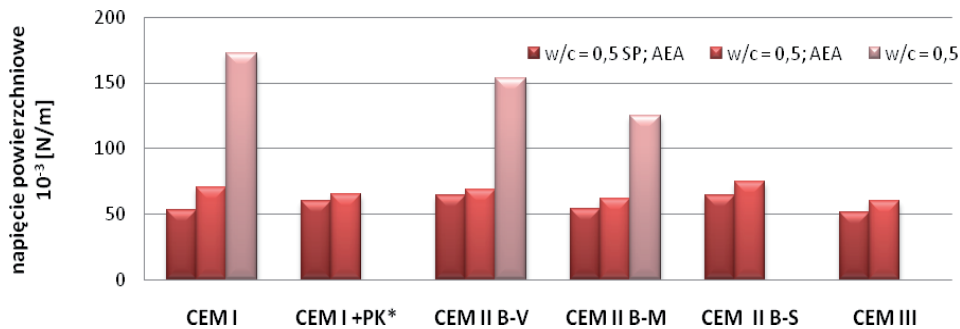
Rys. 18. Wpływ superplastyfikatora (SP) i domieszki napowietrzającej (AEA) na napięcie powierzchniowe wody (7)

Fig. 18. Influence of SP and air entraining agent on surface tension of water (7)



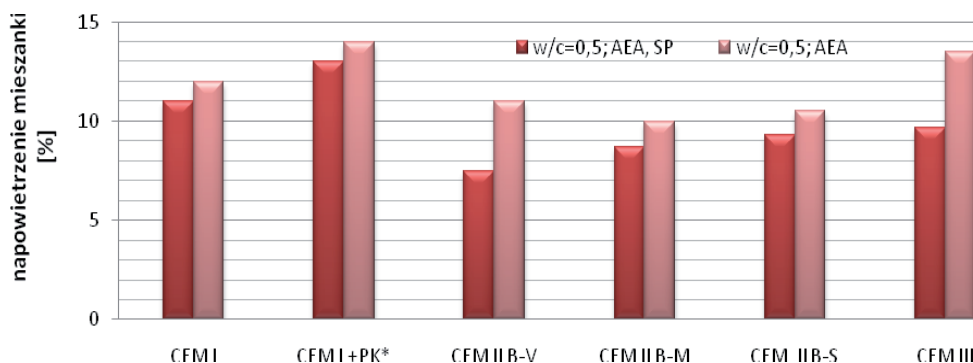
Rys. 19. Wpływ napięcia powierzchniowego fazy ciekłej w zaczynie a napowietżenie mieszanki betonowej (7)

Fig. 19. Influence of surface tension of paste liquid phase on air content in the mix (7)



Rys. 20. Wpływ rodzaju cementu na napięcie powierzchniowe fazy ciekłej w zaczynie (7)

Fig. 20. Influence of cement kind on surface tension of liquid phase in the paste (7)



Rys. 21. Wpływ SP [1% m.s.] na napowietrzenie mieszanki betonowej zawierającej AEA [0,2% m.s.] (7)

Fig. 21. Influence of SP [1% binder mass] on air content of the mix containing AEA [0.2% binder mass] (7)

## 5. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- 1) Niektóre superplastyfikatory nowej generacji wywołują nadmierne napowietrzenie mieszanki, która nie ulega zmianie [nie zachodzi samozagęszczenie mieszanki] chociaż mieszanka samozagęszczalnego betonu spełnia przyjęte powszechnie kryteria samozagęszczalności.
- 2) Przyczyną napowietrzającego efektu superplastyfikatora, jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego ciekłej fazy w zaczynie. W związku z tym pomiar powierzchniowego napięcia zaczynu może być jedną z metod sprawdzania efektu napowietrzającego przez superplastyfikator.
- 3) Zwiększenie stopnia napowietrzenia mieszanki może przyczynić się do zmniejszenia jej zdolności do płynięcia. Zależy to jednak od składu mieszanki.
- 4) Konsystencja mieszanki wpływa w dużym stopniu na strukturę porów w SCC. Badania tej struktury wykazały, że pory powietrzne, w przypadku dodatku superplastyfikatora, mogą lokować się w strefie przejściowej kruszywo - matryca cementowa i mają wówczas nieregularną formę. Natomiast utworzone w matrycy mogą być regularne, swoim kształtem i wymiarami przypominając pory powstałe w wyniku działania domieszki napowietrzającej. Pory ułożone w strefie przejściowej zwiększają przepuszczalność betonu i zmniejszają jego odporność na mróz.

## 5. Conclusions

The experimental results give the possibility to draw the following conclusions:

- Some superplasticizers of the new generation cause excessive air-entrainment of SCC mix, which is not self-removed, although the mixture fulfills commonly accepted self-compactibility criteria.
- The superplasticizer air-entraining effect is caused by the decrease of phase surface tension of paste pores solution. In this context, the measure of pores solution surface tension can be one of the method of verifying the possibility of concrete mixture air-entraining effect by superplasticizer.
- The increase of mixture air-content can decrease its ability to flow. However it depends of mixture composition.
- The concrete consistency has the great influence on pores structure in SCC. This structure's examination has shown that air pores, in the mixture with superplasticizer addition, can be located in the interstitial transition zone and have in this case irregular shapes. However located in cement matrix can have regular shape, similar to the pores trapped in the mix with the addition of air-entraining agent. Pores located in the interstitial transition zone increase concrete permeability and decrease the concrete freeze-resistance.

- 5) W celu zapobiegania powstawaniu zbyt dużego napowietrzenia, należy stosować superplastyfikatory nie zwiększające napowietrzenia. lub stosować domieszki zapobiegające powstawaniu piany, a więc przeciwdziałające powstaniu pęcherzyków powietrza.
- In order to prevent excessive air-entrainment of SCC mix the superplasticizers which do not cause air-entraining effect must be used; or anti-foaming admixtures should be applied, counteracting air bubbles formation.

## Literatura / References

1. Atkins P. W.: Chemia fizyczna, PWN. Warszawa 2003.
2. Fagerlund G: Trwałość konstrukcji betonowych, Arkady, Warszawa 1997.
3. Kucharska L.: Tradycyjne i współczesne domieszki do betonu zmniejszające ilość wody zarobowej, Cement, Wapno, Beton, 2/2000, s. 46-61.
4. Kurdowski W.: Chemia materiałów budowlanych, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne AGH, Kraków 2003.
5. Młodecki J, Stebnicka I.: Domieszki do betonu, COIB, Warszawa 1996.
6. Łaźniewska B.: Teoretyczna i praktyczna wartość parametrów struktury porowatości mrozoodpornego SCC, 53 Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB „Krynica 2007”, 16 ÷ 21 września 2007.
7. Łaźniewska B.: Wpływ składu zaczynu na efektywność domieszki napowietrzającej, IX Sympozjum Naukowo Techniczne: Reologia w technologii betonu, 2007.
8. Łaźniewska B.: Wpływ napowietrzenia na właściwości reologiczne samozagęszczalnych mieszanek betonowych, X Sympozjum Naukowo Techniczne: Reologia w technologii betonu, 2008.
9. Łukowski P.: Domieszki do betonu – stan obecny i perspektywy rozwoju, Materiały Budowlane 7'2003.
10. Mosquet M.: Domieszki nowej generacji, Budownictwo Technologie Architektura numer specjalny 2003.
11. Rudnicki T.: Naturalne i syntetyczne domieszki uplastyczniające oraz mechanizmy ich oddziaływania w mieszance betonowej, Magazyn, Autostrady 4/2004, str. 22-25.
12. Sakai E., Kasuga T., Sugiyama T, Asaga K., Daimon M.: Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement, Cement and Concrete Research 36 (2006) 2049–2053.
13. Szwabowski J.: Reologia mieszanek na spoiwach cementowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
14. Web side: [higherdbcs.wiley.com/legacy/college/cutnell/0471713988/ste/ste.pdf](http://higherdbcs.wiley.com/legacy/college/cutnell/0471713988/ste/ste.pdf)