

Inne spojrzenie na problem zgodności cementu z superplastyfikatorem

The problem of compatibility of admixture with cement, another approach

1. Wprowadzenie

Stosowanie superplastyfikatorów (SP) stało się w ostatnim trzydziestoleciu warunkiem rozwoju technologii betonu i doprowadziło do spektakularnych osiągnięć tak w zakresie wytrzymałości jak przede wszystkim trwałości tego kompozytu. Jednak w dalszym ciągu zadziwia specjalistów duża trwałość i wytrzymałość starych siedemdziesięcioletnich betonów, a przyczyny próbuje wyjaśnić Aitcin (1).

Pomimo znacznego postępu w rodzajach wytwarzanych SP w dalszym ciągu występuje problem zgodności superplastyfikatora z cementem, który pojawił się najostreż w trakcie budowy mostu w Toulouzie, kiedy to wystąpiło tężenie betonu po 20 minutach po sporządzeniu mieszanki betonowej. Trzeba było szybko zmienić rodzaj domieszki. Prawdopodobnie podobnych przypadków było w praktyce budowlanej wiele tylko nie zostały one opisane w literaturze technicznej, lub doniesienia te nie są znane autorowi.

Już dosyć dawno wyjaśniono przyczynę braku zgodności SP złożonych z żywic zawierających grupy sulfonowe, które konkurują z jonami siarczanowymi o zajęcie centrów aktywnych na powierzchni C_3A , obsadzonych przez kationy Ca^{2+} (2-4). Aby zapobiec temu zjawisku trzeba było zapewnić obecność szybko rozpuszczającego się siarczanu w cemencie (np. $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ lub K_2SO_4 z klinkieru), a równocześnie dodawać domieszkę do zaczynu z opóźnieniem (3). Lepszy dodatek stanowi siarczan sodu, gdyż siarczan potasu może powodować przejściowe powstawanie syngenitu, który także psuje właściwości reologiczne zaprawy, a tym samym i betonu (5). Ustaliła się w związku z tym zasada aby domieszki zawierające grupy sulfonowe dodawać z opóźnieniem, a karboksylany szybko, razem z wodą zarobową (3). Praktyka wykazała jednak, że metoda szybkiego wprowadzania do mieszanki betonowej domieszek karboksylanowych lub akrylowych czasem zawodzi, a przyczyny tego zjawiska nie są jasne. Trzeba więc doświadczalnie sprawdzać rodzaj domieszki, czy jest zgodna z cementem przewidzianym do produkcji betonu i zapewnia prawidłową urabialność mieszanki i dopiero po takim doświadczeniu można ją bez obaw stosować. Przy czym zgod-

1. Introduction

The use of superplasticizers (SP) in the last thirtieth in concrete production is the basis of technology development and gave the superb achievements in strength and especially in durability of this composite called HPC. However continuously the high strength and durability of very old concrete structures is astonishing, and the reasons try to explain Aitcin (1).

Independently of great progress in the production of different kinds of SP the problem of their compatibility with cement is continuously valid, which dramatically appeared during the bridge construction in Toulouse, when the mix stiffening occurred after 20 minutes of adding water. The admixtures should be quickly changed. It is very probable that such a situation were many in construction practice, but they did not appeared in technical literature or are not known for the author of this paper.

Several years ago the lack of compatibility of admixtures containing sulphonates group was explained which compete with sulphate ions to occupy the active sites in C_3A surface, in which Ca^{2+} ions are located (2-4). To overcome this situation the presence in cement of sulphate which quickly dissolves in water should be assured [for example $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ or K_2SO_4 in clinker]. Better addition is sodium sulphate because potassium sulphate can give the transitory syngenite formation, which has also negative influence on mix rheology (5). The rule was then established to add the admixtures containing sulphonate groups with delay, but containing carboxylic groups very quickly, with mixing water (3). However, the practice shows that quick addition of carboxylate or acrylic admixtures can be confounding and the reasons are not clear. The good compatibility of admixture with cement chosen for concrete production must be verified experimentally and only after this experiment can be used in production practice. The compatibility of admixture was given by Aitcin (6) as follows: small addition gives low w/c ratio with good mix workability, maintained at least for 90 minutes. Old admixtures, for example with lignosulphonates, there were no such problems, probably because they have strong

ność domieszki z cementem najlepiej ująć wykorzystując ocenę Aitćina (6) – mały dodatek SP, a możliwość dużego zmniejszenia stosunku w/c, przy zachowaniu dobrej urabialności betonu co najmniej przez 90 minut Z najstarszymi domieszkami, którymi były lignosulfoniany, nie było takich problemów, prawdopodobnie dlatego że wywołują one działanie opóźniające reakcję cementu z wodą (3). Wprowadzenie do nowych rodzajów SP dodaje się często właśnie lignosulfoniany, lecz widocznie ich działanie opóźniające nie jest w tym przypadku wystarczające.

Interesującym podejściem byłoby przesunięcie punktu ciężkości na cement i jego właściwości. Rozważmy czy nie można odwrócić zagadnienia i zapewnić takich właściwości cementu, które byłyby zgodne w wybraną domieszką, a może idąc dalej z każdą domieszką? Zapewnienie takich warunków byłoby bardzo wygodne i upraszczało znakomicie wybór domieszki, a pozostawiało jedynie problem ilości dodawanego SP i jego wpływu na koszty betonu. Aby odpowiedzieć na to pytanie trzeba w pierwszym rzędzie przeanalizować, możliwie wyczerpująco, jakie czynniki wpływają na reologię zaczynu cementowego, a tym samym betonu.

Można przypomnieć, że stosowanie domieszek jest równie stare jak stosowanie spoiw budowlanych. Chandra (7) podaje, że 3000 lat a. Ch. stosowano w Indiach naturalne domieszki: krew zwierzęcą, sok figowy, ślód, białko z jajek i szereg innych naturalnych

delaying influence on cement hydration (3). However to the new superplasticizers lignosulphonates are frequently added, but probably their delaying action is not sufficient in this case.

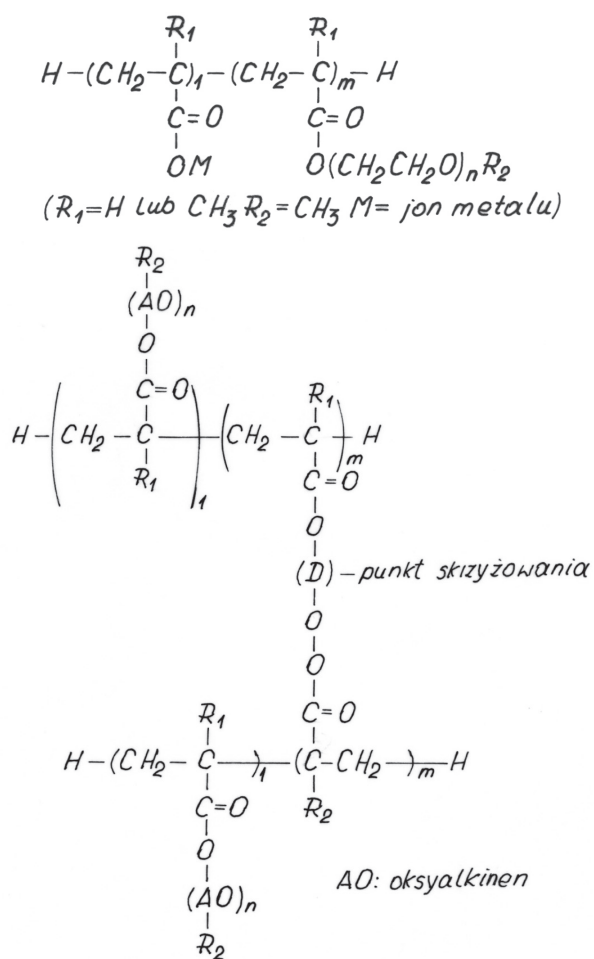
The interesting approach would be the change of point of view and consider cement and its properties as main parameter. We are considering the opposite problem: if the properties of cement can be changed in a such manner that the chosen admixture can be compatible with it, or, going farther, each admixture will be compatible with this cement? Such situation would be very comfortable and would simplifying the choice of SP, remaining only the problem of the quantity of admixture to be added and its influence on concrete price. To give the answer to this question firstly the factors influencing the mortar [concrete] rheology must be analyzed.

It can be remembered that the use of admixtures is as old as the use of binding building materials. Chandra (7) writes that 3000 years b.Ch. different natural admixtures were used: bovine's blood, fig juice, egg whites, malt and several others natural polymers. Similar information can be found in Vitruvius 'Ten volumes about architectures' (8). The first contemporaneous plasticizer was lignosulphonate, and quickly the carboxylic acids and their salts cellulose derivates and many others were also used. The first step in the admixtures development, already under the name 'superplasticizers', was the introducing of sulphonated melamine-formaldehyde and naphtalene formaldehyde condensates, which mechanism of action was identical as the traditional plasticizers, but they can be added in higher amount [even 1 or 2%] without negative effect on paste properties (9). In case of higher addition they do not influence on setting behaviour (9). The further step in SP development was the introduction of admixtures with side chains in their molecules and in their effect on cement particles, beside of electrostatic repelling, the steric effect was present. The last one was also hindering the cement particles flocculation. In the last time the SP with branching side chain are used [Fig. 1] (2).

The dispersibility of polymers is depending upon the polymerisation of mers forming backbone chain (its length) and upon the number and length of side chains. It is considered that the longer side chains give higher fluidity, especially under low w/c, however, it is a certain optimum regarding the length of backbone chain (2, 3). Yamada et al. (10-12) define the structural factors deciding of carboxylic admixtures effectiveness.

2. The experiments embracing the compatibility of admixtures with cement

There are several factors, which can have high influence on the rheological properties of concrete mix. These factors embrace the C₃A content, sodium and potassium sulphate content, kind of calcium sulphate added as setting retarder, or semihydrate formed during grinding, finally the free lime content in clinker and its fineness. These factors influence the superplasticizers adsorption and rheological properties of cement paste changing the pore solution composition, the rate of cement hydration and hydrates formed.



Rys. 1. Budowa cząsteczek SP polikarboksylanowych o łańcuchach bocznych oraz o łańcuchach rozgałęzionych (2)

Fig. 1. Molecular structure of comb-type and branched PC (2)

polimerów. Podobne informacje można znaleźć w dziele Witruwiusza „O architekturze ksiąg dziesięć” (8). Pierwszym współczesnym upłynniaczem był lignosulfonian, o czym już wspomniano, szybko rozpoczęto również stosować hydroksylowane kwasy karboksylowe i ich sole, pochodne celulozy i wiele innych. Pierwszy duży krok na drodze rozwoju domieszek, już pod nazwą superplastifikatorów, stanowiło wprowadzenie sulfonowanych kondensatów melaminowo – formaldehydowych i naftalenowo-formaldehydowych, których mechanizm działania był taki sam jak tradycyjnych upłynniaczy, jednak można było je dodawać znacznie więcej (nawet 1% i 2%) bez ujemnego wpływu na właściwości zaczynu (9). Przy dużym dodatku nie powodowały one zakłóceń w procesie wiązania i nadmierne napowietrzenie (9). Następnym krokiem w rozwoju SP było wprowadzenie domieszek, w cząsteczkach których występują łańcuchy boczne, w związku z tym poza coulombowskim odpychaniem wykazują one efekt steryczny, utrudniający flokulację cząstek cementu. Ostatnio stosuje się SP o rozgałęzionych łańcuchach bocznych [rys. 1] (2).

Właściwości dyspergujące tych polimerów zależą od stopnia polimerizacji merów tworzących łańcuch główny (jego długości) oraz od gęstości i długości łańcuchów bocznych. Uważa się, że dłuższe łańcuchy boczne zapewniają większą płynność, szczególnie przy małym w/c, natomiast występuje pewne optimum w odniesieniu do długości łańcucha głównego (2,3). Yamada i in. (10-12) podają czynniki strukturalne decydujące o efektywności polimerów karboksylanowych.

2. Doświadczenia wyjaśniające brak zgodności SP z cementem

Jest wiele czynników, które mogą mieć duży wpływ na właściwości reologiczne betonu. Czynniki te obejmują zawartość C_3A , zawartość siarczanów sodu i potasu, rodzaj siarczanu wapniowego stosowanego jako regulator wiązania i ewentualny stopień odwodnienia gipsu w procesie przemiatu, w końcu zawartość wolnego CaO w klinkierze oraz miążkość cementu. Te czynniki mają wpływ na adsorpcję superplastifikatora oraz właściwości reologiczne zaczynu poprzez zmiany składu roztworu w porach betonu oraz szybkość procesów hydratacji i rodzaj powstających hydratów. Szczególnie duża adsorpcja jest związana z glinianem trójwapniowym i równocześnie zachodzi ona bardzo szybko, w ciągu kilku sekund (13). Jednak z drugiej strony Spiratos i in. (13) uważają, że adsorpcja superplastifikatora następuje raczej na produktach hydratacji niż na bezwodnych fazach cementu. Także wpływ rodzaju siarczanu wapniowego wiąże się z szybkością hydratacji C_3A , której zmniejszenie wymaga odpowiedniego stężenia jonów siarczanowych w roztworze. Anhydryt rozpuszcza się wolniej od gipsu i nie będzie zapewniał powstawania otoczki ettringitu na powierzchni C_3A dostatecznie szybko po zmieszaniu cementu z wodą. Znacznie lepszy będzie gips, lecz w przypadku bardzo reaktywnego C_3A i jego szybkość rozpuszczania będzie za mała. Z tego względu celowa będzie pewna zawartość półwodzianu (patrz punkt 3.). Z tego punktu widzenia duże znaczenie

Especially high adsorption is linked with tricalcium aluminate and it proceeds very quickly, during few seconds (13). However, from the other side Spiratos et al. (13) state that the superplasticizer adsorption proceeds rather on hydration products than on anhydrous cement particles. The kind of advantageous calcium sulphate is also linked with C_3A hydration rate, which decrease requires the suitable sulphate ions concentration in pore solution. Anhydrite has a lower rate of solubility than gypsum and will not assure the ettringite layer formation onto C_3A surface sufficiently quickly, after cement mixing with water. Much better is gypsum, but in case of very reactive C_3A , rate of dissolution of the first will be also too low. In this case it will be necessary to add some semihydrate [see point 3]. In this case the potassium sulphate from clinker will have the high importance. Its content should be higher than 0.5% and the molar ratio SO_3/K_2O should be close to 1, and in this case the high dissolution rate of K_2SO_4 will assure the sufficient sulphate ions concentration in solution and the kind of calcium sulphate added to cement will be of lower importance. The advantageous influence of semihydrate on flow diameter describe also Hanehara et al. (2) stating that this phase has very profitable effect on workability of concrete mix, during suitable long period. The same authors are stating that the C_3A hydration rate determines the specific surface of hydrates formed, which is in turn defining the ratio of polymer adsorbed to hydrating cement surface (2).

Aitcin (3) described in details the problem of sulphonated polymers and has suggested to add these admixtures to concrete mix with certain delay. However, the admixtures containing $-COO^-$ anions quickly, with mixing water. Fernon et al. (14) are assuming that the differences in rheology of cement paste are concerning the adsorption of polymer molecules by the hydrates formed immediately after finishing of cement mixing with water. However, Nawa and Eguchi (15) have found that in the system C_3A – gypsum the melamine-formaldehyde polymer adsorption is lower in case of its addition after a certain time, during which the hydration of cement proceeds. In turn, Bonen and Sarkar (16) came to the conclusion that independently of the fact that the early rheological properties of cement paste depends of C_3A content and cement fineness, the slump loss of concrete mix is changed principally by the degree of ionic strength of pore solution. Thus Bonen and Sarkar (16) conclude that C_3A and ettringite content have low influence on concrete mixture workability.

Jiang et al. (17) found that the content of sodium and potassium sulphates are the main factors determining the rheology changes of cement paste. Advantageous alkalis content according to these authors (17) is between 0.4 to 0.5% of Na_2O_{eq} . In the case of cement containing this advantageous content of soluble alkalis C_3A has practically no influence on concrete mix workability. Kim et al. (18) have studied the adsorption capacity of similar cements and have found that these cements which are not compatible with naphthalene-formaldehyde admixture have higher adsorbability, because they do not have the soluble alkalis sulphates. Addition of Na_2SO_4 have caused the increase of flow diameter of concrete mixture, but decreased simultaneously the polymer adsorbed

będzie miał siarczan potasowy, pochodzący z klinkieru; jeżeli zawartość potasu będzie wynosiła więcej niż 0,5%, a stosunek molarowy $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O}$ będzie bliski 1. Wówczas duża szybkość rozpuszczania K_2SO_4 zapewni dostateczne stężenie jonów siarczanowych w roztworze i rodzaj siarczanu wapniowego dodany do cementu będzie miał mniejsze znaczenie. O korzystnym wpływie półwodzianu na średnicę rozplywu zaczynu wspominają także Hanehara i in. (2), podając, że zawartość tej fazy wpływa także korzystnie na utrzymywanie płynności mieszanki przez odpowiedni okres. Ci autorzy stoją także na stanowisku, że szybkość hydratacji C_3A określa powierzchnię powstających hydratów co determinuje stosunek ilości zaadsorbowanego polimeru do powierzchni hydratyzującego cementu (2).

Aitcin (3) omówił szczegółowo zagadnienie polimerów sulfonowanych i proponuje dodawać domieszki zawierające te grupy z późniejszym, natomiast z anionami $-\text{COO}^-$ jak najszybciej, to znaczy z wodą zarobową. Fernon i in. (14) zakładają, że różnice polegają na absorpcji cząsteczek polimeru przez hydraty powstające bezpośrednio po zakończeniu mieszania cementu z wodą. Jednak Nawa i Eguchi (15) stwierdzili, że w układzie C_3A – gips adsorpcja polimeru melaminowo-formaldehydowego jest mniejsza w przypadku dodania superplastifikatora po upływie pewnego czasu, w którym zachodziła hydratacja. Z kolei Bonen i Sarkar (16) doszli do wniosku, że początkowe właściwości reologiczne zaczynu cementowego będą zależały od zawartości C_3A i miakłości cementu. Jednak spadek rozplywu zależy w większym stopniu od siły jonowej roztworu w porach betonu (16). Stąd wysuwają oni wniosek, że zawartość C_3A i ettringitu mają mały wpływ na urabialność betonu (16).

Jiang i in. (17) stwierdzili, że zawartość siarczanów sodu i potasu należą do głównych czynników określających zmiany reologii zaczynów cementowych. Korzystna zawartość alkaliów wynosi według tych autorów (17) od 0,4 do 0,5% Na_2O_e . W przypadku cementów zawierających tę optymalną zawartość rozpuszczalnych alkaliów C_3A nie ma praktycznie wpływu na spadek urabialności mieszanki betonowej. Kim i in. (18) badali zdolność adsorpcyjną analogicznych cementów i stwierdzili, że te, które nie wykazują zgodności z domieszką naftalenowo-formaldehydową mają większą zdolność jej adsorpcji gdyż nie zawierają rozpuszczalnych siarczanów alkaliów. Dodatek Na_2SO_4 powoduje zwiększenie średnicy rozplywu mieszanki betonowej zmniejszając ilość polimeru, który uległ adsorpcji (18). Ten wynik doświadczalny jest w sprzeczności z ogólnie przyjętą opinią, że adsorpcja superplastifikatora ma korzystny wpływ na reologię zaczynów cementowych, w wyniku zwiększenia sił elektrostatycznego odpychania pomiędzy cząstkami cementu. Autorzy (18) wyjaśniają tę sprzeczność zakładając, że cząsteczki polimeru naftalenowo-formaldehydowego pozostające w roztworze mogą odgrywać rolę dodatkowej bariery utrudniającej flokulację cząstek cementu, zwiększając urabialność mieszanki betonowej. Ponadto w miarę postępu hydratacji cząsteczki polimeru, które uległy adsorpcji na powierzchni faz stałych tracą swą efektywność w wyniku włączenia do powstających produktów hydratacji. Polimer pozostający w roztworze ulega nastę-

quantity (18). These experimental results are in disagreement with widely accepted opinion that the higher adsorption of superplasticizer has an advantageous effect on cement paste rheology, as a result of electrostatic repulsion forces between cement particles increase. The authors (18) explain this contradiction admitting that the naphthalene-formaldehyde molecules remaining in solution can play the role of additional barrier hindering cement particles flocculation and thus increasing the concrete mix workability. Additionally, as far as the hydration is proceeding the polymer molecules, which have been adsorbed on the solid phase surfaces, have lost their effectiveness as the result of being incorporated in hydration products formed. Polymer remaining in solution is afterwards gradually adsorbed on the surface of hydrates formed; continuous accessibility of polymer molecules causes the electrostatic forces and steric hindrance influence, which results in good workability of concrete mix. About the profitable influence of polymer remaining in pore solution state also Hanehara et al. (2), but without explanation of this phenomenon.

Partially in conformity with Kim et al. (18) are the results of Yamada et al. (11), which found that the increase of sulphate ions concentration in solution decrease the superplasticizer adsorption in cement paste. In this aim Na_2SO_4 was added to the paste and the saturation degree, expressed by the absence of further slump loss, was found at 1 mole/l. Also the quantity of carboxylic admixture adsorption fall down slower, starting from 0.5 mole/l of Na_2SO_4 , however, no "saturation" was achieved at 1 mole/l (11). Contrary to the Kim et al. (18) results the flow diameter was increasing with SP adsorption, independently of ionic force increase of pore solution. Yamada et al. (12), on the basis of Ota et al. results (19) explain this fact by the poling of polymer backbone chain and decreasing of steric hindrance. This problem was discussed by Grzeszczyk and Sudół (20).

Hanehara et al. (2) state that the sulphate ions influence also the adsorption of carboxylic admixtures which is decreasing with the concentration increase of SO_4^{2-} ions in pore solution. The influence of sulphate ions addition on flow surface is shown on Fig. 2, in the case of SP with different number of carboxylic groups in the backbone chain.

The research of Bundyra-Oracz et al. (21-23), which embraced the paste of model mixtures [alite, C_3A and Klein complex] as well as industrial clinkers with different C_3A content has shown that the paste rheological properties are influenced primarily by the quantity and kinds of hydrates formed. The yield stress value showed relatively good correlation with the quantity of ettringite formed [Fig. 3]. However the plastic viscosity depends from the overall quantity of hydrates formed; high influence on it has C-S-H gel content. Because the flow diameter shows good correlation with yield stress value (24) the conclusion can be that the loss of flow diameter with Na_2SO_4 addition found by Yamada et al. (12) was probably caused by ettringite increase in the paste.

Hanehara et al. (24) studying the influence of SP addition on the paste flow diameter state that there is no universal method permitting to found the compatibility of cement – admixture system, but the

nie stopniowej adsorpcji na powierzchniach powstających hydratów; ciągła dostępność cząsteczek polimeru powoduje utrzymanie elektrostatycznych sił odpychających oraz efektu sterycznego, co powoduje zachowanie urabialności mieszanki. O korzystnym wpływie polimeru zawartego w roztworze wspominają także Hanehara i in. (2), jednak nie podając na czym ma on polegać.

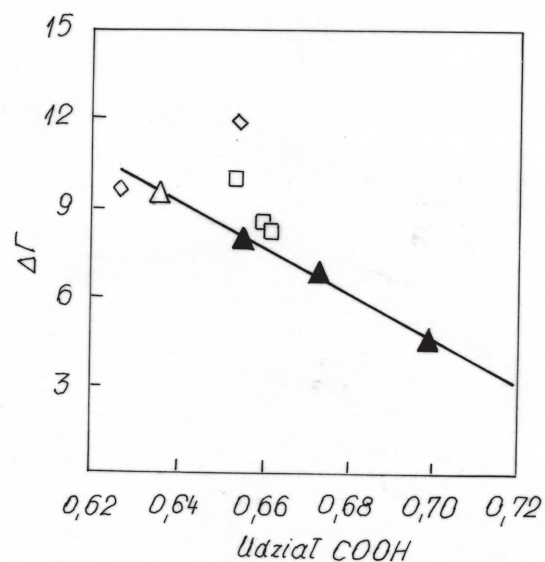
Częściowo zgodne wyniki z Kimem (18) uzyskali Yamada i in. (11), którzy stwierdzili, że zwiększenie stężenia jonów siarczanowych w zaczynie zmniejsza adsorpcję superplastifikatora na ziarnach cementu oraz średnicę rozplwyu zaczynu. W tym celu do zaczynu dodawano Na_2SO_4 , przy czym stopień „nasylenia”, wyrażający się brakiem dalszego spadku średnicy rozplwyu, odpowiadał stężeniu równemu 1 mol/l. Spada także wolniej ilość zaadsorbowanego plastifikatora karboksylanowego, począwszy od dodatku 0,5 mola/l Na_2SO_4 , jednak bez osiągnięcia „nasylenia” przy dodatku 1 molu/l (11). Natomiast przeciwnie jak w przypadku Kima (18) powierzchnia rozplwyu rosła ze zwiększaniem adsorpcji SP [rysunek 3]. Spadek adsorpcji SP w funkcji wzrostu siły jonowej fazy ciekłej w zaczynie Hamada i in. (4) przypisują, opierając się na wynikach Ota i in. (19), skłębieniu łańcucha głównego polimeru i zmniejszeniu w związku z tym efektu sterycznego. Zagadnienie to omówili Grzeszczyk i Sudół (20).

Hanehara i in. (2) uważają, że jony siarczanowe mają także wpływ na adsorpcję domieszek karboksylanowych, która maleje ze wzrostem stężenia SO_4^{2-} w roztworze. Na rysunku 2. pokazano wpływ jonów siarczanowych na powierzchnię rozplwyu przy różnej ilości grup karboksylanowych w łańcuchach bocznych SP.

Przeprowadzone przez Bundyrę-Oracz i in. (21-23) doświadczenia obejmujące zaczyny z mieszanin modelowych [alit, C_3A i kompleks Kleina] oraz z klinkierów przemysłowych o różnej zawartości C_3A wykazały, że właściwości reologiczne zaczynów zależą przede wszystkim od ilości i rodzaju powstających hydratów. Granica płynięcia wykazuje stosunkowo dobrą współzależność z ilością utworzonego ettringitu [rysunek 3], natomiast lepkość plastyczna zależy od sumarycznej ilości powstających hydratów. Duży wpływ na lepkość plastyczną ma zawartość żelu C-S-H. W związku z tym, że średnica rozplwyu wykazuje dobrą korelację z granicą płynięcia (24) stąd można wyciągnąć wniosek, że spadkowi średnicy rozplwyu z dodatkiem Na_2SO_4 , którą stwierdzili Yamada i in. (12) towarzyszyło zwiększenie zawartości ettringitu w zaczynie.

Hanehara i in. (2, 4) badali wpływ ilości dodanego SP na średnicę rozplwyu zaczynu stwierdzając, że nie ma uniwersalnej metody pozwalającej ustalić zgodność układu cement-domieszka, ale można wyznaczyć warunki doświadczeń pozwalających ją ustalić. Na rysunku 4 pokazano za Yamadą (11) wpływ dodatku SP na względną powierzchnię rozplwyu, wybraną jako parametr do oznaczenia zgodności układu cement – SP. Poniżej wartości progowej SP nie wpływa na względną powierzchnię rozplwyu, powyżej tej wartości powierzchnia rozplwyu rośnie liniowo z dodatkiem, a powyżej „nasylenia” nie wykazuje wpływu na ten parametr.

Omawianie tych badań wypada zakończyć interesującymi wynikami pomiarów grubości warstwy adsorpcyjnej polimeru na ziarnach



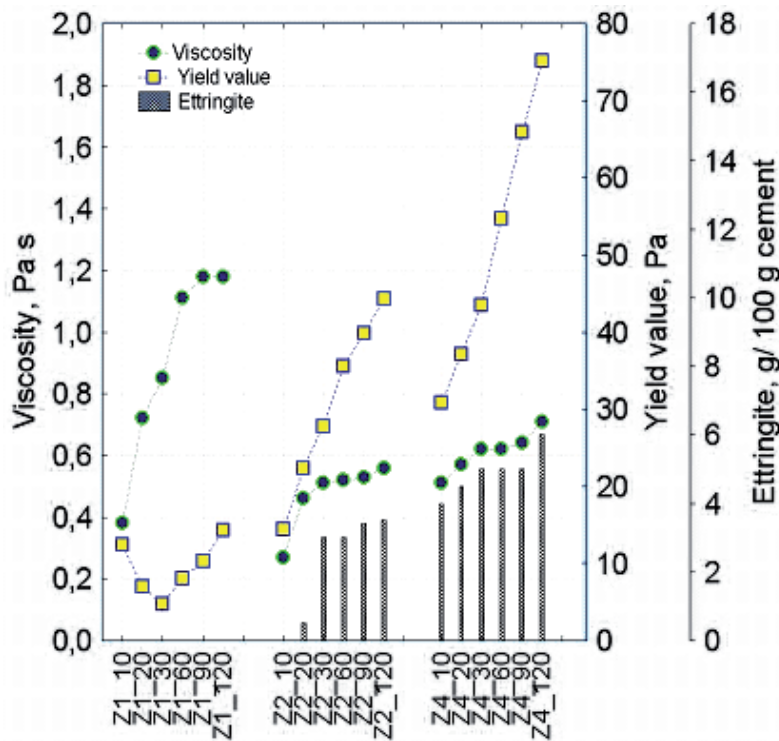
Rys. 2. Zależność względnej powierzchni rozplwyu od ilości grup karboksylanowych w łańcuchach bocznych SP. Trójkąty – wzrost stężenia NaCl (w prawo), kwadraciki – Na_2SO_4 (2)

Fig. 2. The dependence of relative flow surface from number of carboxylic groups in side chains of SP. Triangles – concentration increase of NaCl (on right), squares – Na_2SO_4 (2)

experimental conditions can be establish which give correct results. On Fig. 4 the influence of SP addition on relative flow surface is shown, which was chosen as the compatibility parameter. Under the threshold value SP has no influence on relative flow diameter, above this value the flow diameter is rising linearly with the quantity of addition, and above the “saturation” value has no influence again.

It is necessary to finish this discussion of technical literature by describing very interesting study of Uchikawa et al. (25) which used the Auger’s electrons to measure the thickness layer of adsorbed polymer. The results have shown that the thickness of containing carbon layer was tenfold greater than the length of used polymer side chains if it was added together with mixing water. However, when the polymer was added with certain delay the thickness of adsorbed layer was close to the side chain length. This result correlated also well with repulsive forces between cement paste and platinum rod, measured with atomic forces microscopy (26). Simultaneously Fernon et al. (14) have found the organo-mineral phase in the case of SNF and AFm. Intercalation of the AFm phase with SNF causes, according to Flatt and Horst (27), that this part of polymer lost its dispersion effect. This reaction, which they extend also on C-S-H gel and embraces principally the polymers with linear chains, is affected by the availability of SO_4^{2-} ions in the early cement reaction with water. These ions precipitate the AFt phase which drastically decrease the intercalation of polymer molecules with hydrates forming in the paste [Fig. 5.] (27). It should be remind that the incorporating of different organic groups in the structure of AFm phase was establish by Pöllmann (28), which examples are shown in Table 1.

The admixtures composition is complex (2). In general all admixtures contain, beside the main polymer [called base] several other components, which can be also the admixtures, for example



Rys. 3. Wpływ zawartości ettringitu w zaczynie na granicę płynięcia (21) Z1 0% C₃A w cemencie, 0% gipsu, Z2 0% C₃A w cemencie 5% gipsu, Z 4 9% C₃A w cemencie, 5% gipsu

Fig. 3. The influence of ettringite content in the paste on the yield stress value (21). Z1 – 0% C₃A in cement, 0% of gypsum, Z2 – 0% of C₃A in cement, 5% of gypsum, Z4 – 9% of C₃A in cement, 5% of gypsum

Tablica 2 / Table 2

UWODNIONE GLINIANY WAPNIOWE Z ORGANICZNYMI KATIONAMI (28)

HYDRATED CALCIUM ALUMINATES WITH ORGANIC CATIONS (28)

$A[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [(R)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	$R=H-(CH_2)_n-COO^-$	$R=(C_6H_5)-(CH_2)_n-COO^-$
$B[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [2x(OH)_2(2-2x)(R)_2 \cdot nH_2O]^{2-} \quad 0 < x < 1$	$R=CH_3-(CH_2)_n-SO_3^-$	$R=(C_6H_5)-(CH_2)_n-SO_3^-$

nach cementu przeprowadzonymi przez Uchikawę i in. (25) za pomocą spektroskopii elektronów Auger. Uzyskane wyniki pokazały, że grubość warstwy, w której znajdował się węgiel była 10 razy większa od długości łańcuchów bocznych stosowanego polimeru gdy dodawano go do zaczynu razem z wodą zarobową, natomiast odpowiadała długości tych łańcuchów, gdy domieszka była wprowadzona do zaczynu z opóźnieniem. Te wyniki zgadzały się także z pomiarami siły odpychającej pomiędzy zaczynem i pręciem platynowym, zmierzonej za pomocą mikroskopii sił atomowych (26). Równocześnie Fernon i in. (14) stwierdzili powstawanie fazy organiczno-mineralnej w przypadku SNF i AFm. Interkalacja¹ fazy AFm przez SNF powoduje, że według Flatta i Horsta (27) ta część polimeru jest stracona i nie może uczestniczyć w działaniu dyspergującym. Na tę reakcję, którą rozciągają oni także na C-S-H, a obejmuje głównie polimery o łańcuchach liniowych, wpływa dostępność jonów SO₄²⁻ na początku reakcji cementu z wodą, które powodują strącanie AFt, co zmniejsza radykalnie

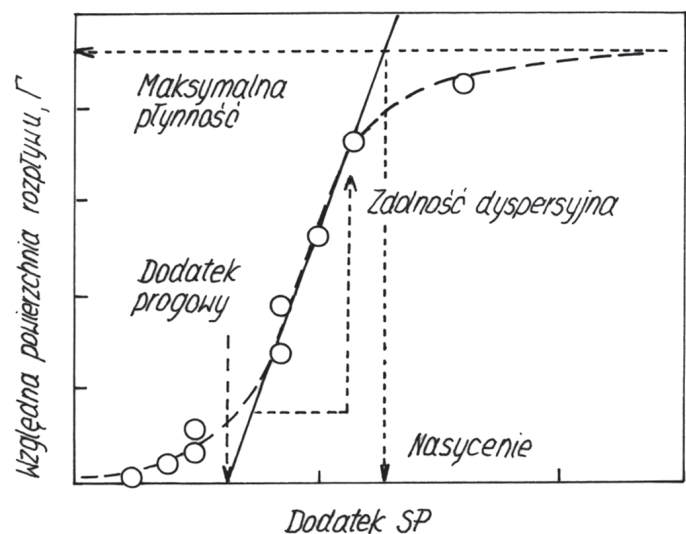
¹ Interkalacją nazywamy włączenie cząsteczek jednej substancji do sieci przestrzennej innej fazy, w trakcie jej strącania

anti-air entrainment agents, retarders, accelerators, but the later can not contain chlorides. Hanehara et al. (2) state that the typical many-components admixture is composed of polyol [gluconic acid], lignosulfonate, polycarboxylate and air entrainment agent. Lignosulfonate is a retarder, which has always an advantageous effect on long maintenance of good concrete mix workability.

It is profitable also for this reason that the carboxylic groups accelerate the C₃A hydration, immediately after mixing cement with water (2). However the high air-entrainment found in laboratory experiments, which causes the necessity of using anti-foaming agent, in concrete plants normally is not the case and it is necessary to use air entraining agent. The addition of air entrainment agent is important, because some polycarboxylate significantly decrease the concrete frost resistance (2). The earlier mentioned admixtures composition should facilitate to obtain the compatibility with cement. However, it does not found as yet confirmation in experimental works. Even in quoted Hanehara et al. work (2) they do not consider such possibility.

3. Factors influencing the rheology of cement paste

As it was found in experiments of Bundyra-Oracz et al. (21-23) the ettringite and C-S-H gel formation is of significant importance. Simultaneously Uchikawa et al. (26) have shown the unfavourable influence of hexagonal aluminates



Rys. 4. Progowy dodatek SP i jego zdolność dyspersyjna SP (11)

Fig. 4. The threshold value and dispersion ability of SP (11)

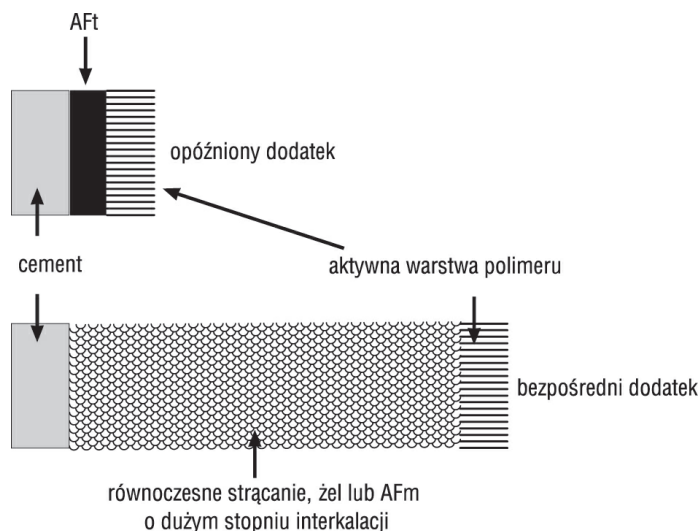
interkalację cząsteczek polimeru z hydratami powstającymi w zaczynie (27) [rysunek 5]. Trzeba przypomnieć, że możliwość wbudowywania różnych grup organicznych do struktury AFm wykazał Pöllmann (28) co pokazano w tablicy 1.

Skład superplastyfikatorów jest z reguły bardzo złożony (2). Na ogół wszystkie domieszki zawierają oprócz głównego polimeru (tak zwanej „bazy”) cały szereg innych składników, którymi mogą być: domieszki zapobiegające napowietrzeniu, gdyż większość superplastyfikatorów wykazuje działanie napowietrzające, opóźniacze wiązania, przyspieszacze twardnienia, przy czym te ostatnie nie mogą zawierać chlorków. Hanehara i in. (2) podają, że typowa domieszka wieloskładnikowa składa się z polioliu (kwas glikonowy) – lignosulfonianu – polikarboksyłanu – środka napowietrzającego. Lignosulfonian opóźnia hydratację co ma zawsze korzystny wpływ na długie utrzymywanie dobrej urabialności betonu. Jest to korzystne także z tego powodu, że grupy karboksylanowe przyspieszają hydratację C_3A bezpośrednio po zmieszaniu cementu z wodą (2). Natomiast duże napowietrzenie betonu spotykane w doświadczeniach laboratoryjnych, co pociąga za sobą konieczność stosowania substancji zmniejszających zawartość powietrza (środek zapobiegający tworzeniu „piany”), w wytwórniach betonu zwykle nie występuje i trzeba stosować dodatek napowietrzający. Dodanie środka napowietrzającego ma tym większe znaczenie, że niektóre polikarboksyłany znacznie zmniejszają odporność betonu na zamrażanie (2). Taki skład domieszek powinien ułatwiać uzyskanie ich zgodności z cementem, jednak na razie nie znalazło to potwierdzenia w pracach doświadczalnych. Nawet cytowani Hanehara i in. (2) nie wspominają o takiej możliwości.

3. Czynniki wpływające na reologię zaczynu

Jak wykazały doświadczenia Bundyry-Oracz i innych (21-23) ważne znaczenie ma powstawanie ettringitu i żelu C-S-H. Równocześnie Uchikawa i in. (26) wykazali niekorzystny wpływ fazy glinianów heksagonalnych C_4AH_x . Ilość powstającego ettringitu będzie zależała od zawartości C_3A w cemencie i odpowiedniego stężenia jonów siarczanowych w fazie ciekłej, w porach betonu. Natomiast gliniany heksagonalne będą krystalizowały w przypadku dużej reaktywności C_3A , której nie będzie towarzyszyła dostateczna zawartość jonów siarczanowych w roztworze. Locher i in. (29), stwierdzili, że w przypadku bardzo reaktywnego C_3A i małej zawartości K_2SO_4 w cemencie, trzeba stosować niewielki dodatek półwodzianu. W celu oceny reaktywności glinianu trójwapniowego oznaczali rentgenograficznie ΔC_3A jako część tej fazy, która przereagowała z wodą przed początkiem okresu indukcji. Obecnie wiele cementowni dysponuje programem Rietvelda do ilościowego oznaczania składu fazowego cementu i występujących w nim faz polimorficznych C_3A .

Na rysunku 6 pokazano ustalone przez tych autorów (29) zmiany zawartości różnych faz siarczanu wapniowego w hydratyzującym cemencie w przypadku dodatku mieszaniny gipsu półwodnego i anhydrytu.



Rys. 5. Adsorpcja polimeru na ziarnach cementu (27)

Fig. 5. Polymer adsorption on cement particles (27)

C_4AH_x . The quantity of ettringite formed will depend of C_3A content in cement and suitable sulphate ions concentration in pore solution in concrete. However, the hexagonal aluminate will precipitate in the case of C_3A high reactivity and lack of suitable sulphate ions concentration in solution. Locher et al. (29) have shown that in the case of very reactive C_3A and very low K_2SO_4 content in cement the small addition of semihydrate should be used. In order to establish the reactivity of tricalcium aluminate these authors (29) determined the ΔC_3A as a part of this phase which has reacted with water, before the induction period. Several cement plant use the Rietveld method to determine the phase composition of cement and the content of different polymorphic passes of C_3A .

The changes of the content of different calcium sulphate phases in hydrating cement found by Locher et al. (29) is shown in Fig. 6., in the case of added semihydrate and anhydrite. The results of this experiments are very instructive. It is shown that the content of semihydrate is decreasing very rapidly, and because of moderate C_3A reactivity, the secondary gypsum is crystallizing. In this condition there is no possibility for hexagonal aluminates or monosulphate phases formation. However, from the curves shown on Fig. 6 it is clear that the semihydrate addition was too high and gypsum crystallization must have unfavourable effect on rheological properties of cement paste. It is the problem of cement producer to choose the suitable addition and kind of calcium sulphates, which will assure the retarding of C_3A hydration by ettringite formation. The ettringite layer will hinder simultaneously the formation of other aluminate phases and will give good compatibility of cement-admixture system.

Completely another approach was adopted by Brunauer school (30, 31); instead of calcium sulphate simultaneous addition of lignosulfonate and $NaHCO_3$ was chosen. In high basicity pore solution $NaHCO_3$ should dissociate giving Na^+ and CO_3^{2-} ions and the last will react rapidly with calcium aluminate forming $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$. This phase will assure the hindering of tricalcium aluminate reaction with water and hexagonal aluminate formation.

Wyniki tego doświadczenia są bardzo pouczające. Pokazują one, że zawartość gipsu półwodnego maleje bardzo szybko, a ponieważ reaktywność glinianu trójwapieniowego nie była zbyt duża pojawia się wtórny gips. W tych warunkach nie ma możliwości powstawania glinianów heksagonalnych ani monosiarczanu. Jednak z krzywych pokazanych na rysunku 6 wynika jasno, że dodatek gipsu półwodnego był zbyt duży, a krystalizacja gipsu musiała mieć niekorzystny wpływ na właściwości reologiczne zaczynu. Jest to problem producenta cementu aby dobrać taki dodatek ilościowy i fazowy siarczanów wapniowych aby zapewnić opóźnienie hydratacji C_3A przez pokrycie jego powierzchni warstwą ettringitu, co zapobiega powstawaniu innych faz glinianowych i zapewnia zgodność cementu z domieszką.

Zupełnie inne podejście przyjął zespół Brunauera (30, 31). Zamiast siarczanu wapniowego zastosowano regulator wiązania w postaci lignosulfonianu i $NaHCO_3$. W roztworze o dużej zasadowości produktami dysocjacji wodorowęglanu sodowego będą jony Na^+ i CO_3^{2-} , przy czym powstający *in situ nascendi* bezwodnik kwasu węglowego będzie szybko reagował z jonami glinianowymi z utworzeniem węglanoglinianu wapniowego $C_3ACaCO_3 \cdot 11H_2O$. To ta faza będzie zapewniała zahamowanie reakcji glinianu trójwapieniowego z wodą z utworzeniem glinianów heksagonalnych.

Dodatek regulatora wiązania w formie lignosulfonianu magnezu i $NaHCO_3$ – na wzór doświadczeń Brunauera (30, 31) pozwoliła na uzyskanie zaczynu o bardzo małej granicy płynięcia i lepkości plastycznej, pomimo że cement zawierał 9% C_3A [rysunek 7] (21). Można więc uzyskać cement o zupełnie innych właściwościach, który, zastosowany do produkcji betonu, będzie wykazywał znacznie lepszą urabialność i wymagał mniejszy dodatek SP. Cementy takie są zresztą produkowane przemysłowo.

Możliwa jest także modyfikacja właściwości zaczynu, a więc i betonu przez zastosowanie dodatków mineralnych do cementu. Jak wiadomo dodatek popiołu lotnego opóźnia wiązanie cementu, prawdopodobnie w wyniku adsorpcji jonów Ca^{2+} na powierzchni szkła (32). Równocześnie zmniejsza on wodożądność cementu i poprawia urabialność mieszanki betonowej. Ten korzystny wpływ zaznacza się przede wszystkim w przypadku popiołów o dużej miąższości, które równocześnie powinny zawierać małe ilości nieopalonego węgla (33). Ten dodatek popiołu można wprowadzać również do betonu, lecz w tym przypadku jego właściwości muszą być systematycznie kontrolowane. Można również stosować ten dodatek jako wypełniacz w cemencie, to znaczy w cemencie portlandzkim CEM I.

Korzystne zmiany właściwości reologicznych zaczynów cementowych można także uzyskać przez dodatek mielonego żużla granulowanego (34). Żużel o dużej zawartości szkła zmielony do powierzchni około $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, dodany w ilości 30% zmniejsza granicę płynięcia o ponad 75%, a lepkość plastyczną o 50% (34).

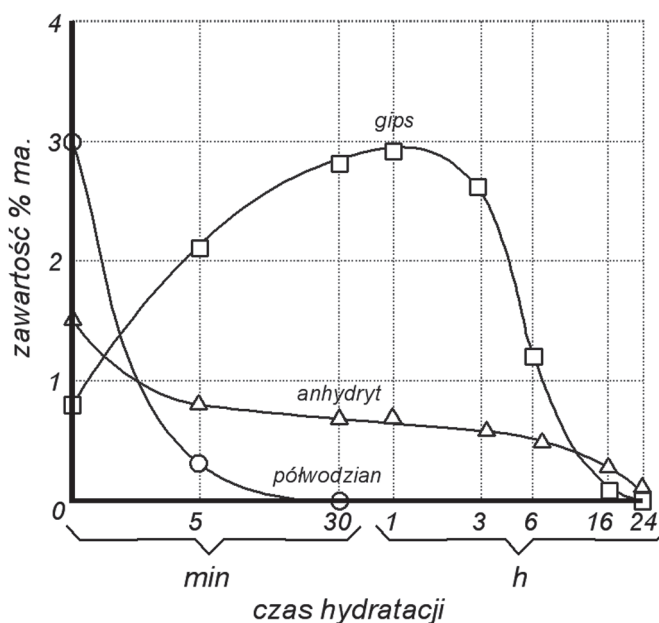
Następnym potencjalnym dodatkiem, który można w tym celu stosować jest metakaolinit, który ma duży wpływ na właściwości mieszanki betonowej i zapewnia korzystniejszą reologię niż pył

The addition of setting retarder as lignosulfonate and $NaHCO_3$ – adopting the Brunauer's (31, 32) method, gave the paste with very low yield stress value and plastic viscosity, despite that the content of C_3A in cement was 9% [Fig. 6.] (21). Thus cement with quite different properties can be produced, which used in concrete technology will give much higher workability and will have lower admixture addition. These cements are produced industrially.

There is also the possibility to modify the concrete properties using mineral additions. As it was shown siliceous fly ashes has retarding effect on cement setting, probably by adsorbing Ca^{2+} ions on glass surface (32). Simultaneously they decrease water demand of cement and give higher concrete mixture workability. These favourable effect have primarily the siliceous fly ashes with high fineness [low content of particles over $45 \mu\text{m}$] and with low uncombusted coal content [below 5%] (33). These fly ashes can be also used as "filler" in Portland cement CEM I production. Such fly ashes can be added directly to concrete mix, but in this case their properties should be systematically controlled, which is executed in cement plants.

Very advantageous changes of cement paste rheological properties can be obtained with the addition of ground granulated blastfurnace slag (34). Slag with high glass content ground to the specific surface of about $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, added in the quantity of 30% decreases the yield stress value of more than 75% and plastic viscosity of about 50% (34).

Another potential addition which can be applied for this goal is metakaolin, which has a very pronounced influence on concrete mixture properties (35). They assure more favourable rheology than silica fume, and give comparable durability and strength to the last addition (35).



Rys. 6. Zmiany zawartości różnych faz siarczanu wapniowego podczas hydratacji cementu w zaczynie (29)

Fig. 6. Changes of the content of different calcium sulphate phases in cement paste during hydration (29)

krzemionkowy, przy bardzo podobnym korzystnym wpływie na wytrzymałość i trwałość (35). Bardzo obiecująco przedstawia się także możliwość dodawania zeolitów, które są stosowane w Chinach (36).

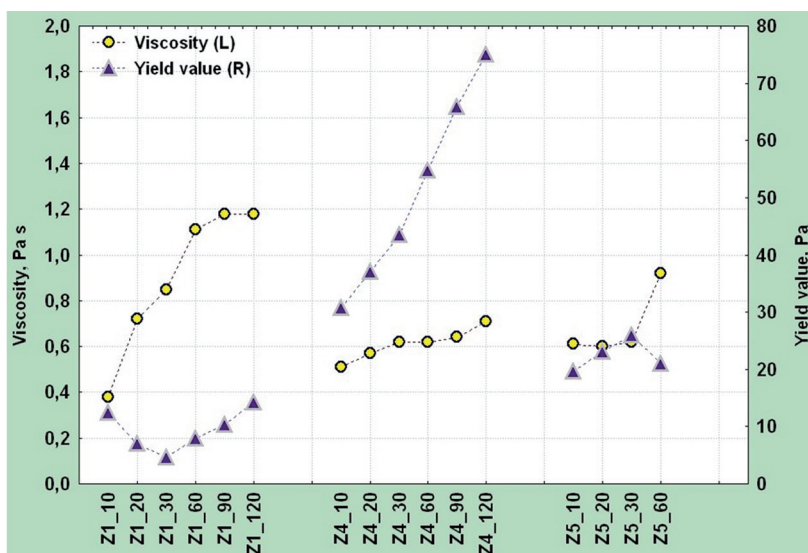
4. Posumowanie

W oparciu o znajomość składu fazowego cementu, najlepiej oznaczoną ilościowo przy wykorzystaniu programu Rietvelde, oraz znaną reaktywność C_3A – także metoda Rietvelde daje ilościowe oznaczenie form polimorficznych tej fazy – można dobrać dodatek odpowiedniej fazy siarczanu wapniowego w celu uniknięcia powstawania glinianów heksagonalnych. Zapewnia to w wielu przypadkach dobrą zgodność cementu z plastifikatorem. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie nie zawierającego siarczanów regulatora wiązania, złożonego z lignosulfonianu i wodorowęglanu sodu. Można za pomocą tej metody uzyskać mieszankę betonową o bardzo korzystnych właściwościach reologicznych.

Następną metodą jest stosowanie mielonego żużla granulowanego i popiołów lotnych o dużej mialkości, które zmieniają bardzo korzystnie właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Jest bardzo prawdopodobne, że można będzie zastosować inne dodatki mineralne o równie korzystnym wpływie, na przykład odpowiednio przygotowany metakaolinit, a przede wszystkim zeolity.

Literatura / References

1. Aïtcin P.-C., *Bétons Haute Performance*, Eyrolles, Paris 2000.
2. Hanehara S., Yamada K., *Cem. Contr. Res.*, **38**, 175, 2008.
3. Aïtcin, P.-C., *Cement Wapno Beton*, 73, p. 269, (2006).
4. Hamada Y., Ogawa S., Hanehara S., *Cem. Contr. Res.* **31**, 375, (2001).
5. Kurdowski W. Grzeszczyk S., s. 403, *Proc. of 2nd Inter. RILEM Smp. Nonat A.* (ed) Dijon 1997.
6. Aïtcin P.-C., wystąpienie na 12 ICCO w Montrealu, nie opublikowane.
7. Chandra S. *Cement Wapno Beton*, **77**, 31 (2010).
8. Lea F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", wyd. 3, Chemical Publishing Company, New York 1971.
9. Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.
10. Yamada K., Nakanishi H., Tamaki S., Yaguchi M., Kinoshita M., Okazawa S., ed. V.M. Malhotra, *Proc. 7th CANMET/ACI Conf. On Recent Adv In Contr. Tech.*, ACI, SP-222, s. 171, 2004.
11. Yamada K., Hanehara S., 11th ICCO, vol. 2, s. 538, 2003.
12. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M., *Cem. Contr. Res.*, **30**, 197, 2000.
13. Spiratos N., Page M., Mailvaganam N.P., Malhotra V.M., Jolicoeur C., *Superplasticizers for Concrete*, Marquis, Quebec, Canada, 2006.
14. Fernon V., Vichot A., Le Goanvie N., Combet P., Corazza F., Costa U., *Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf. SP 0th. Chem. Adm. Concr.*, SP-173, Am. Conr. Inst. Farmington Hills, MI, USA, 1997, p. 225
15. Nawa, T. and Eguchi, H., 9th ICCO, vol. IV, p. 603, New Delhi, 1992.



Rys. 7. Granica ścinania i lepkość plastyczna zaczynów z cementów Z1 i Z4, oznaczenia jak na rys. 3, przy czym Z5 ma skład Z4, jednak bez gipsu a z dodatkiem lignosulfonianu i $NaHCO_3$ (21).

Fig. 7. Yield stress value and plastic viscosity of cement pastes – Z1 Nad Z3 as in fig. 3, Z5 has the same composition as Z4, but without gypsum and with lignosulfonate and $NaHCO_3$ addition (21)

The possibility of zeolite application is also very promising; this addition is largely used in China (36).

4. Concluding remarks

On the basis of cement phase composition, obtained with X-ray Rietveld method and known C_3A reactivity, also from Rietveld analysis, the addition of suitable calcium sulphate phase and quantity can be applied. This method can overcome the hexagonal aluminate formation and assure good compatibility of cement with several admixtures.

Another method is to use as setting retarder lignosulfonate together with $NaHCO_3$. Applying this method concrete mix can be produced with very advantageous rheological properties.

Next approach foreseen the ground granulated blastfurnace slag and siliceous fly ash addition of high fineness and low coal content which change profitably the rheological properties of concrete mix.

It is also very probable that other mineral additions can be used which will have profitable effect on concrete mixture properties. One of these additions can be zeolite.

16. Bonen, D. and Sarkar, S.L., *Cem. Conc. Res.*, 25, p. 1423, 1995.
17. Jiang, S., Kim, B.-G., Aitcin, P.-C., *Cem. Conc. Res.* 29, p. 71, 1999..
18. Kim B.-G., Jiang, S., Jolicoeur, C., Aitcin, p.-C., *Cem. Conc. Res.*, 32, p. 79, 2002.
19. Oto A., Sugiyama T., Tanaka Y., s. 359 w 5th CANMET/ACI, SP-173, Malhotra V.M. (ed), ACI, SP-173, 1997.
20. Grzeszczyk S., Sudół M., *Cement Wapno Beton*, **70**, 325, (2003).
21. Bundyra-Oracz G. Praca doktorska, ITB,
22. Bundyra-Oracz G., Garbacik A., Grzeszczyk S., Kurdowski W., *Silicates Industriels*,
23. Bundyra-Oracz G. Kurdowski W. *Materiales et Construction*, w druku.
24. Szwabowski J. *Reologia Mieszanek na Spoiwach Cementowych*, Wyd. Polit. Śląskiej, Gliwice 1999.
25. Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara S., *Cem. Contr. Res.* 25, 353, 1995.
26. Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D., *Cem. Concr. Res.* **27**, 37, 1997.
27. Flatt R., Horst Y.F., *Cem. Concr. Res.* **31**, 1169, 2001.
28. Pöllmann H., Michaux M., Nelson E.B., *Proc. 12th Conf. On Cem. Micr.*, p. 303, Vancouver, Canada 1990.
29. Locher F.W., Richartz W., Sprung S., *Zement-Kalk-Gips*, 33, 271 (1980).
30. Brunauer S., Odler I., Judenfreund M., *Highway Res. Record*, nr. 328, 89 (1970)
31. Brunauer S., Judenfreund M., Odler I., Skalny J., *Cem. Concr. Res.* 3, 129 (1973).
32. Lane R.O., Best J.F., *Contr. Inter.* 4, 81 (1982).
33. Giergiczny E., Giergiczny Z., *Cement Wapno Beton*, 77, 157 (2010).
34. Park C.K., Noh M.H., Park T.H., *Cem. Contr. Res.* 35, 842 (2005).
35. Jones T.R., "Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete", s. 372 w "Structure and Performance of Cements", sec. ed. Bensted J., Barnes P. (eds), Spon Press, London 2002.
36. Feng Naiqian, „Properties of Zeolitic Mineral Admixture Concretes, s. 396 w *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, vol. 4, Sarkar L.S., Ghosh S.N. (eds), ABI Books, New Delhi, 1993.