

## Zbadanie możliwości zastosowania ministożka do porównawczych pomiarów konsystencji zaczynu i betonu

### The minislump of the cement pastes with polynaphthalene sulfonate as an indicator for the slump behavior of concrete

#### 1. Wprowadzenie

Klasa betonu zależy dzisiaj praktycznie od właściwości domieszek organicznych, głównie superplastyfikatorów, które mają różniącą się zgodność z różnymi rodzajami cementów (1–3). Superplastyfikatory zmniejszające wodę zarobową powodują równocześnie wzrost wytrzymałości betonu, przy jednoczesnej poprawie urabialności. Superplastyfikatory zaczęto stosować w latach sześćdziesiątych (4). W XXI wieku udoskonolono właściwości tych domieszek i stały się one podstawowymi składnikami, niezbędnymi do produkcji wysokowartościowych betonów (5). Poli(sulfonian  $\beta$ -naftalenu), poli(sulfonian melaminowy) oraz polikarboksylany są najczęściej stosowanymi superplastyfikatorami na świecie.

Dodaniu wody do cementu portlandzkiego towarzyszy bardzo szybkie zachodzenie flokulacji ziaren, którą powodują siły kulombowskie oraz van der Waalsa. W wyniku adsorpcji poli(sulfonianu naftalenu), ziarna uzyskują jednakowy ładunek i zachodzi odpychanie elektrostatyczne, które wywołuje dyspersję cząstek cementu, natomiast efekt steryczny decyduje o deflokulacji w przypadku domieszek z rodziny polikarboksylanów (6).

Oprócz samych właściwości superplastyfikatorów, duży wpływ na konsystencję zaczynów cementowych i betonu ma rodzaj cementu, jego skład chemiczny i fazowy, reaktywność dodawanych faz siarczanu wapnia, jak również rozdrobnienie cementu. Wszystkie te czynniki mają duże znaczenie w procesie flokulacji (4, 7-12). Zastosowanie pomiarów konsystencji jest dużą pomocą w stosowaniu świeżej mieszanki betonowej i w efekcie w prawidłowym przebiegu operacji betonowania.

Niniejsza praca obejmuje badania konsystencji zaczynu cementowego z najczęściej stosowanym w Egipcie superplastyfikatorem, poli(sulfonianem naftalenu). Zbadano właściwości kilku tych komercyjnych domieszek oraz ich wpływ na właściwości zaczynu cementowego. W niepublikowanych materiałach wykazano, że badanie konsystencji zaczynu cementowego jest pomocne w przewidywaniu konsystencji otrzymanego z niego betonu (13) co znajduje potwierdzenie w opublikowanych pracach (14, 15). Szereg

#### 1. Introduction

The concrete industry depends on the quality of organic admixtures, mainly superplasticizers, which differ widely in their characteristics and their compatibility with the different types of cements (1–3). The high-range water reducer superplasticizers cause gain in strength of the cement and concrete systems by allowing less mixing water with improved workability. The superplasticizers were first known in the sixties (4). During the 21<sup>st</sup> century the chemical admixtures were subjected to several modifications and became fundamental components, necessary for the production of high performance concrete (5). Poly- $\beta$ -naphthalene sulfonate, polymelamine sulfonates and polycarboxylates are the most frequently used superplasticisers around the world.

As soon as water is added to Portland cements, the particles become flocculated due to the Coulomb's and van der Waals attraction. In the presence of polynaphthalene sulfonate superplasticizers, the electrostatic repulsion governs the dispersion mechanism of the cement particles and the steric effect is a determining factor with the polycarboxylate type of admixtures (6).

Beside the characteristics of the superplasticizers, the fluidity behavior of the cement pastes and concrete is strongly dependent on the type of cement, its chemical and phase composition, the nature of the calcium sulfate phases present as well as on the fineness of the cement. All these parameters play important roles in the flocculation process (4, 7-12). Understanding the fluidity phenomena of these systems helps to emphasize the problems encountered in the application sites and to find out suitable solutions.

The present investigation deals with the fluidity behavior of the cement paste with the most commonly used superplasticizer in Egypt, the polynaphthalene sulfonate. Several admixtures of this type were provided from the market to survey their characteristics and their effects on the behavior of the cement paste. Unpublished work indicated that the minislump test can help to predict the slump behavior in concrete (13) which is in accordance with other published data (14, 15). Several authors studied mathematical

autorów badało statystycznie korelację właściwości reologicznych betonu z reologią zaczynu (16, 17). Badania te rzuciły nowe światło na temat porównania konsystencji zaczynu cementowego do konsystencji betonu w próbkach z poli(sulfonianem naftalenowym), jednak nie brano pod uwagę konkretnych wartości liczbowych. Niniejsze badania mają na celu dokładniejsze zbadanie tej zależności, aczkolwiek nie obejmują analizy statystycznej.

## 2. Materiały i metody badań

Zastosowano trzy rodzaje cementów powszechnie spotykanych na rynku; CEM I 42,5N [OPC], cement odporny na siarczany [SRC] oraz cement portlandzki wapienny CEM II/B-L [LC], o nazwie rynkowej "El Waha". Skład chemiczny OPC i SRC oznaczono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej na aparacie Philips Type X-CEM; natomiast skład fazowy obliczono na podstawie wzorów Bogue'a (18). W tabelicy 1 podano skład chemiczny i fazowy tych cementów, w których wykazano zawartości  $C_3A$  i  $C_4AF$  na poziomie 8, 11 oraz 5, 15%, odpowiednio w obu cementach.

Analiza rentgenograficzna składu fazowego cementu portlandzkiego wapiennego wykazała, jak należało oczekiwać, obecność wapienia, poza innymi fazami typowymi dla cementu.

Powierzchnia właściwa [Blaine] trzech cementów: portlandzkiego, SRC oraz LC wynosiła kolejno 3200, 3650 i 3120  $cm^2/g$ ; ich właściwości fizyczne były zgodne z normami egipskimi (19).

Trzy stosowane handlowe poli(sulfoniany naftalenowe), należały do typu G według normy ASTM C 494 (20). Ich właściwości fizyczne zbadano standardowymi metodami analitycznymi (8) i na tej podstawie określono zawartość części stałych, pH, gęstość właściwą, lepkość, zawartość formaldehydu i siarczanów oraz części nierozpuszczalnych.

Grupy funkcyjne superplastyfikatorów oznaczono na suchych próbkach, uzyskanych po 24 h suszenia ciekłych domieszek w temperaturze 110°C, które analizowano za pomocą aparatu Jasco FTIR-4100, w zakresie częstotliwości 4000–400  $cm^{-1}$ . Wyniki badań superplastyfikatorów za pomocą spektroskopii w podczerwieni są dobrze znane jako wskaźniki służące do ich identyfikacji. Frakcje polimerowe zastosowanych domieszek określono za pomocą chromatografii cieczowej [HPLC], typ YL 9100, przy wartości absorbancji 280 nm.

Konsystencję zaczynu cementowego zbadano metodą ministożka opadowego (15). Do tego celu wykorzystano niewielki stożek, którego górna średnica wewnętrzna wynosiła 19 mm, dolna średnica

correlations between the rheological properties of the pastes and that of concrete (16, 17). The present study aims to investigate this phenomenon more deeply. It focuses on the general trend of the slump behavior of the cement paste and concrete/ polynaphthalene systems, but does not approach the subject with numerical considerations.

## 2. Materials and methods

Three types of cements were supplied from the market; CEM I 42.5 N (OPC), sulfate resisting cement (SRC) and Portland limestone cement CEM II/B L (LC) which commercial name is "El Waha". The chemical composition of OPC and SRC was determined by means of X-ray fluorescence using a Philips instrument Type X-CEM; the respective phase composition was calculated according to Bogue's equations (18). Table 1 illustrates the chemical and phase composition of these cements and indicates  $C_3A$  and  $C_4AF$  contents of 8, 11 and 5, 15% in both cements respectively.

The X-ray diffraction patterns of Portland limestone cement proved the presence of limestone, beside the other typical phases for the cement clinker.

The Blaine surface areas of the three cements; OPC, SRC and LC were 3200, 3650 and 3120  $cm^2/g$  respectively; their physical properties complied with the Egyptian specifications (19).

Three commercial polynaphthalene sulfonate superplasticizers (PNS) conforming to Type G of ASTM C 494 (20) were supplied from the market. Their physical properties were estimated by conventional methods of analyses (8) and comprised their solid contents, pH-value, specific gravity, viscosity, formaldehyde-sulfate content and insoluble residues.

The functional groups of the liquid superplasticizers were determined on solid samples obtained from drying the liquid admixtures for 24 hours at 110°C then analyzed on Jasco FTIR-4100 instrument in the frequency range of 4000–400  $cm^{-1}$ . The results of the infrared spectroscopy of the superplasticizers are well known as a finger print method for their identification. The polymeric fractions of the admixtures used were characterized by means of High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) apparatus, Type YL 9100, at an absorbance of 280 nm.

The fluidity behavior of the cement pastes was measured with the minislump test (15). A miniature slump cone with an upper inner diameter of 19 mm, a bottom inner diameter of 38 mm, and a height of 57 mm was utilized for this purpose. 400 g of cement was used

Tablica 1 / Table 1

THE CHEMICAL COMPOSITION OF ORDINARY PORTLAND AND SULFATE RESISTANT CEMENTS

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO I ODPORNEGO NA SIARCZANY

Tlenek / Oxide %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI	IR	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
OPC	20.67	5.12	3.55	62.62	1.93	0.22	0.08	3.09	2.4	0.7	49	22	8	11
SRC	20.82	4.98	4.99	63.16	2.24	0.30	0.23	2.28	2.8	0.8	51	21	5	15

wewnętrzna 38 mm, a wysokość 57 mm. Każdy pomiar przeprowadzono na 400 g cementu. Do wody dodawano superplastyfikator w ilości od 0,1 do 1,0%, w stosunku do masy cementu. Stosunek ciecz/cement wynosił 0,35 i był stały dla wszystkich próbek. Ponadto stosowano mieszadło mechaniczne o maksymalnej prędkości 5000 obr./min oraz szklaną płytkę. Ciecz po zmieszaniu wlewano bezpośrednio do 1000 ml pojemnika z cementem i natychmiast mieszano w mieszarce ustawiając prędkość na 1000 obr./min, uzyskując zaczyn. Przebieg mieszania wyglądał następująco: 2 minuty mieszania / 3 minuty bezruchu / 2 minuty mieszania. Bezpośrednio po zakończeniu mieszania badano początkową konsystencję wypełniając stożek zaczynem cementowym i w czasie krótszym od 1 minuty szybko go podnoszono, pozwalając zaczynowi rozpląnąć się na szklanej płytce. Średnicę rozpląwu [w mm] zmierzono za pomocą linijki. Po oznaczeniu początkowej konsystencji, pozostałe próbki zaczynów odstawiono na 30, 60 oraz 90 minut w celu zbadania zmian konsystencji, po tym czasie. Po tych okresach zaczyny ponownie mieszano przez 2 minuty, napełniono stożek pomiarowy i po jego podniesieniu mierzono średnicę rozpląwu każdego z cementów, rejestrując uzyskane wyniki.

Jako drobne kruszywo w betonie stosowano piasek kwarcowy, natomiast grube kruszywo stanowił dolomit w dwóch frakcjach 14 mm oraz 20 mm. Zawartość siarczanów i chlorków w kruszywie oznaczono metodami ekstrakcji kwasowej (21, 22); stwierdzono, że mieszczą się one w dopuszczalnych granicach [ $<0,4\%$  dla siarczanów  $<0,6$  i  $0,4\%$  dla chlorków]. Właściwości fizyczne kruszyw były zgodne z normami międzynarodowymi (23, 24). Ich zdolność absorpcji wody wynosiła dla piasku i dolomitu odpowiednio 0,5 oraz  $\sim 1,8$ . Zaprojektowane mieszanki betonowe zawierały 400 kg każdego z cementów, 1070 kg kruszywa grubego, 750 kg piasku, a stosunek w/c ustalono na 0,35, we wszystkich próbkach.

Urabialność świeżego betonu badano metodą stożka opadowego zgodnie z normą ASTM C-143-08 (25). Wpływ dodatku superplastyfikatora na konsystencję betonu zbadano dodając od 0,4% do 1,0% domieszki [odpowiednio do masy cementu] do wody i stosując następujące przygotowanie betonu: jedna minuta mieszania suchego kruszywa, jedna minuta mieszania kruszywa z cementem, trzy minuty mieszania suchych składników z dodatkiem 2/3 wody, jedna minuta mieszania próbki z pozostałą wodą i superplastyfikatorem. Wytrzymałość betonu badano po 7 i 28 dniach twardnienia w wodzie, w temperaturze pokojowej, na próbkach sześciennych o wymiarach  $15 \times 15 \times 15$  cm, zgodnie z normami międzynarodowymi (26).

### 3. Wyniki

W tablicy 2 podano właściwości fizyczne trzech stosowanych superplastyfikatorów stwierdzając podobieństwo wszystkich ich właściwości, poza większą lepkością w przypadku domieszki PNS2.

Widma charakterystyczne dla trzech domieszek, uzyskane za pomocą spektroskopii w podczerwieni, jak również charakterystyka ich frakcji polimerowych wykonana metodą chromatografii

in each test. 0.1 to 1% by mass of the superplasticizers (relative to the mass of the cement) was added to the mixing water. A liquid/cement ratio of 0.35 was kept constant in all samples. A heavy duty mechanical agitator with a maximum rotating capacity of 5000 RPM and glass sheets was used. The mixing liquid was directly added to the cement in 1000 ml beaker and the paste was instantaneously mixed using a rotation capacity of the mixer of 1000 RPM. The mixing regime was as follows: two minutes of mixing/ three minutes without any movement/ two minutes of mixing. Directly after the end of mixing, the initial slump was measured by filling the cone with the cement paste and during less than a minute, the cone was quickly emptied through pouring the paste on a glass sheet. The average flow diameter (in mm) was measured by a ruler. After measuring the initial slump, the remaining pastes were left to stand for 30, 60 and 90 minutes to investigate the slump loss with time. At the end of each measuring time, the paste was remixed for 2 minutes, poured in the cone and the average flow diameters were recorded.

Siliceous sand was used as fine aggregates for concrete and two fractions of dolomite, size 1, 14 mm, and size 2, 20 mm, as coarse aggregates. The sulfate and chloride contents of the aggregates were determined using the acid extraction methods (21, 22) and were found to be within the permissible values ( $<0.4\%$  for sulfates and  $<0.6$  and  $0.4\%$  for chloride). Their physical properties complied with the international specifications (23, 24). Their water absorption capacity was 0.5,  $\sim 1.8$  for the sand and dolomite respectively. The mix design of concrete was 400 kg of each cement in  $m^3$  of concrete. 1070 kg coarse aggregates, 750 kg sand and a w/c ratio of 0.35 were used in all specimens

The workability of the fresh concrete was measured by means of a slump cone according to ASTM C-143-08 (25). The effect of superplasticizers addition on the slump behavior of concrete was studied by adding 0.4 to 1% of the admixtures (relative to the mass of cement) to the mixing water using the following mixing regime: one minute of mixing of the dry aggregate, one minute of the dry aggregate and cement, three minutes with two-third of the mixing water and one minute with the remaining water and superplasticizer sample. The compressive strength of concrete was measured after 7 and 28 days of curing in water at room temperature, on  $15 \times 15 \times 15$  cm cubes according to the international specifications (26).

### 3. Results

Table 2 illustrates the physical properties of the three PNS superplasticizers used and prove their similarities with all respects, except of a higher viscosity of the PNS2.

The fingerprint for the three admixtures estimated by the FTIR method of analysis as well as their polymer characteristics according to the HPLC chromatograms showed great similarities as well; the results obtained are described for representative diagrams.

Fig. 1 shows the infrared spectrogram of a polynathalene sulfonate admixture. In the figure, the bands seen at  $3434$  and  $1604 \text{ cm}^{-1}$

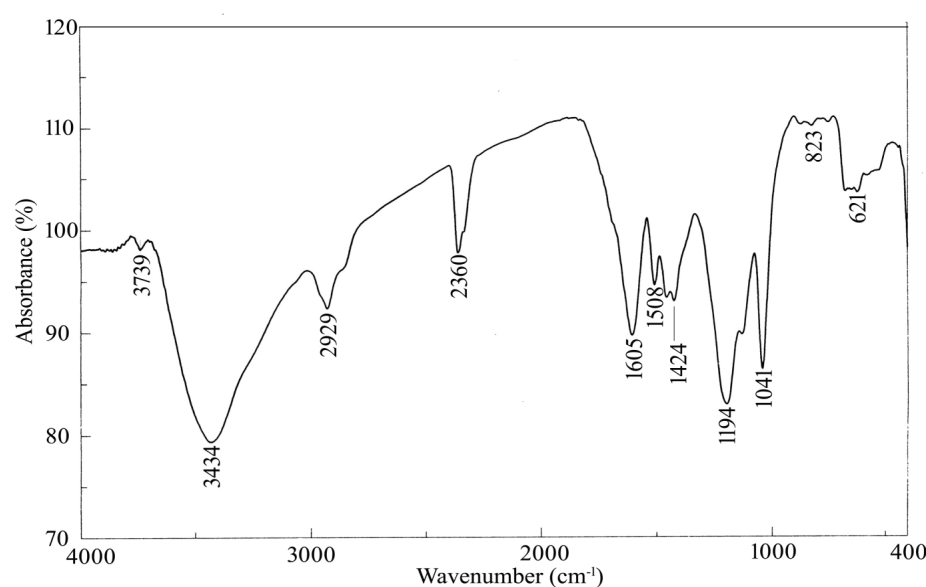
Table 2 / Tablica 2

## THE PHYSICAL PROPERTIES OF THE THREE POLYNAPHTHALENE SULFONATE SUPERPLASTICIZERS

## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE TRZECH POLI(SULFONIANÓW NAFTALENOWYCH)

Właściwości/Properties	Poli(sulfonian naftalenowy) / Polynaphthalene sulfonate		
	PNS1	PNS2	PNS3
Zawartość części stałych / Solid content, %	40.30	38.30	38.50
pH / pH-value	7.00	6.80	7.00
Ciężar właściwy / Specific gravity at 25°C	1.21	1.20	1.22
Lepkość / Viscosity at RT* (cps)	46	69	40
Zawartość formaldehydu / Formaldehyde content, %	free	Free	free
Zawartość siarczanów / Sulfate content, %	2.40	2.50	3.20
Zawartość części nierozpuszczalnych / Insoluble, %	0.00	0.00	0.00

\* Temperatura pokojowa/Room temperature



Rys. 1. Widmo IR poli(sulfonianu naftalenowego)

Fig. 1. The infrared spectra of a polynaphthalene sulfonate superplasticizer

cieczowej o dużej rozdzielczości, wykazały znaczne podobieństwo; uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Na rysunku 1 pokazano widmo w podczerwieni domieszki, którą stanowił poli(sulfonian naftalenowy). Na tym widmie, pasma 3434 i 1604  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym i zginającym cząsteczek wody, natomiast pasmo 2929  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom rozciągającym, które dotyczą wiązania C–H. Pierścienie aromatyczne oznaczone są poprzez drgania w zakresie częstotliwości 1605-1455  $\text{cm}^{-1}$ . Alkylsulfonian daje pasma ~1424  $\text{cm}^{-1}$  oraz ~1194  $\text{cm}^{-1}$ ; wiązania typowe dla jonów siarczanowych S=O pojawiają się przy ~1125 oraz 1041  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma pojawiające się przy ~621  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się podstawionemu układowi pierścieniowemu.

Na rysunku 2 przedstawiono chromatogram poli(sulfonianu naftalenowego). Na widmie pojawiło się kilka silnych refleksów po czasach retencji wynoszących 1,77; 2,27; 2,52 oraz 3,20 minut, jak również kilka innych słabszych refleksów pojawiających się po dłuższych czasach retencji wynoszących kolejno 6,75 oraz

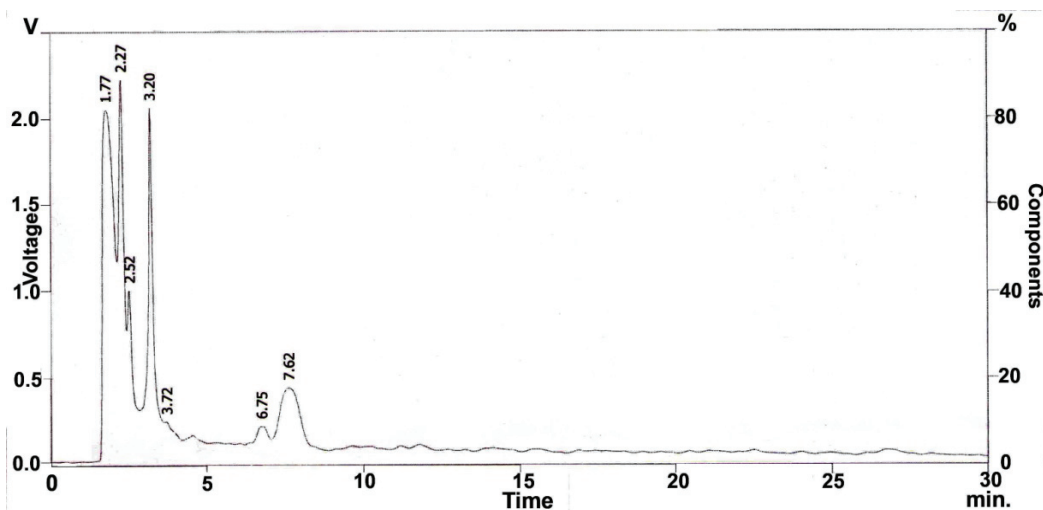
correspond to the stretching and bending vibrations of molecular water; that at 2929  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the bending of the C-H group. The aromatic rings are indicated by vibrations in the frequency range of 1605-1455  $\text{cm}^{-1}$ . The alkyl sulfonate appears at ~1424  $\text{cm}^{-1}$  and ~1194  $\text{cm}^{-1}$ ; the sulfate ions (S=O group) are observed at ~1125 and 1041  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The band appearing at ~621  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to a substituted ring system.

Fig. 2 illustrates the HPLC chromatogram of a polynaphthalene sulfonate superplasticizer. It shows few strong peaks appearing at retention times of 1.77, 2.27, 2.52 and 3.20 minutes, beside other weaker ones at longer retention times of 6.75 and 7.62 minutes; the later peaks show relatively broad areas. The fractions containing the largest polymers were reported in the literature to have longer retention times (27).

### 3.3. The flowability of the cement pastes

Because of the similarities of the superplasticizers properties, their effects on the flowability of cement pastes were also similar. Fig. 3 illustrates a representative slump behavior of the three cements as a result of the addition of 0.1 to 1% PNS. In the figure, the flow diameters of the cements (in mm) are plotted as a function of superplasticizer dosage for retention times of 30, 60 and 90 minutes. The results show that OPC gains weak fluidity first with a dosage of 0.8%, the slump is not retained for longer times. At 0.9 and 1% admixture additions, the initial fluidity became improved and the flow diameters attains values of 86 and 105 mm respectively, but undergo losses of up to ~40% after 90 minutes.

The initial fluidity of the SRC starts at significantly lower PNS dosage than in the case of OPC. A weak reading is monitored at 0.3% PNS, but does not last for longer times. The initial slump improves with increasing dosages and shows high value of 160 mm at



Rys. 2. Chromatogram poli(sulfonianu naftalenowego)

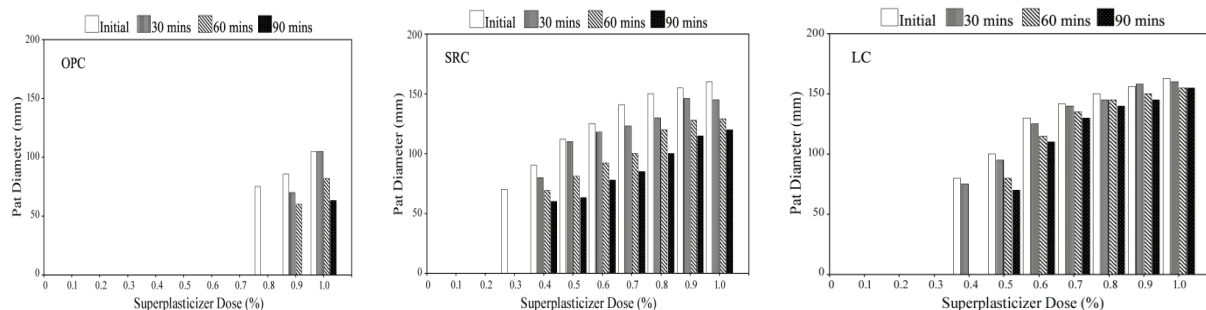
Fig. 2. HPLC chromatogram of the PNS superplasticizers

7,62 minut; te później występujące refleksy są dosyć rozmyte. Frakcje zawierające wielkocząsteczkowe polimery, które opisano w literaturze, mają dłuższe czasy retencji (27).

### 3.3. Konsystencja zaczynów cementowych

W związku z tym, że właściwości zastosowanych superplastyfikatorów były bardzo podobne, ich wpływ na konsystencję zaczynów cementowych był również porównywalny. Na rysunku 3 pokazano rozplływ zaczynów z trzech cementów, które otrzymano przy dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości od 0,1 do 1,0%. Na rysunku 3 średnice rozplwyu zaczynów z cementów [w mm] przedstawiono w funkcji dodatku superplastyfikatora dla czasów retencji wynoszących 30, 60 oraz 90 minut. Uzyskane wyniki pokazują, że rozplływ zaczynu z cementu portlandzkiego jest mały w przypadku dodatku 0,8% superplastyfikatora, a po dłuższym czasie nie ma już możliwości jego zbadania. Przy dodatku superplastyfikatora w ilości 0,9 i 1,0%, początkowo lepkość jest mniejsza, a rozplływ stożka wynosi kolejno 86 oraz 105 mm, po czym po 90 minutach zmniejsza się o około 40%.

Znacznie lepszą konsystencję wykaz cement SRC przy znacznie mniejszym dodatku poli(sulfonianu naftalenowego), niż w przypadku cementu portlandzkiego. Słaby poziom początkowy



Rys. 3. Rozplływ zaczynów z cementów CEM I 42.5 N, SRC oraz cementu portlandzkiego wapiennego z domieszką poli(sulfonianu naftalenowego) zbadana metodą ministożka opadowego

Fig. 3. The slump behavior of the cement pastes of CEM I 42.5 N [OPC], sulfate resisting cement [SRC] and Portland limestone cement [LC] with the polynaphthalene sulfonate superplasticizer [PNS] measured by means of the minislump test

1.0% addition. An average slump loss of ~25% is noted after 90 minutes in the SRC pastes with  $\geq 0.7\%$  addition.

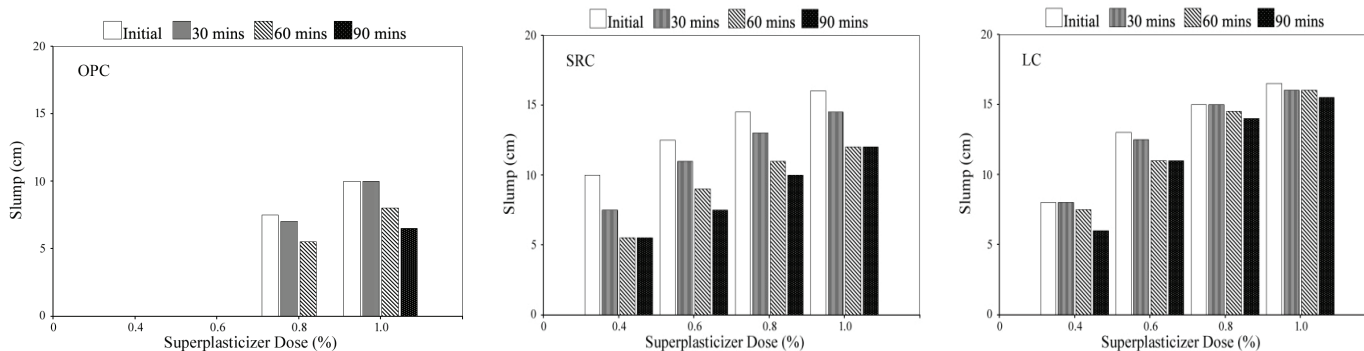
On the other hand, the LC cement starts its flowability with 0.4% dosage, i.e. at a slightly higher dosage than that needed for the SRC. The fluidity increases with increasing admixture additions and the slump is better retained than with SRC. The best slump retention is observed at a dosage  $\geq 0.7\%$  and undergoes losses in the range of ~6% after 90 minutes.

### 3.4. The flowability of the concrete

The fluidity of the fresh concrete made of the three cements initiated upon addition of 0.4% of the polynaphthalene sulfonate superplasticizer. Fig. 4 illustrates the results of the slump behavior of concrete at admixture additions of 0.4- 1%. The results indicate a general trend similar to that of the paste manifested by the following: a) the OPC gains fluidity first at 0.8% PNS addition. At a dosage of 1% the initial slump which is equal to 11 cm, decreases by ~36% after 90 minutes, b) the flowability of the SRC and Portland limestone concrete raised by PNS is better than that of OPC. It starts at a dosage of 0.4% with values ~14 cm and improves up to ~16 cm with increasing additions, c) the slump loss is significant in the SRC concrete and drops by ~25% after 90 minutes at 1% addition. The slump loss of the LC cement is much less and drops by an average of ~6% under the same conditions.

### 3.5. Mechanical properties of concrete

Fig. 5 shows the 7 and 28 days compressive strength of concretes made from OPC, SRC or LC with PNS dosages of 0.4 to 1%. The results show maximum values of 36.8, 38.7 and 34.2 N/mm<sup>2</sup> in the three concrete types respectively.



Rys. 4. Rozpływy betonów z cementów: CEM I 42,5 N, odpornego na siarczany [SRC] oraz portlandzkiego wapiennego [LC] z poli(sulfonianem naftalenowym), zbadany zgodnie z normą ASTM C-143-08

Fig. 4. The minislump diameter of the concrete made of CEM I 42.5 N, sulfate resisting cement [SRC] and Portland limestone cement [LC] with the polynaphthalene sulfonate superplasticizer [PNS] measured according to ASTM C-143-08

uzyskano przy dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) 0,3%, jednak po dłuższym czasie nie było już możliwości wykonania tego oznaczenia. Początkowy rozplływ ulegał zwiększeniu wraz z rosnącą zawartością poli(sulfonianu naftalenowego), a duży poziom, 160 mm, uzyskał dla dodatku 1,0% superplastyfikatora. Średni spadek płynności, o ~25%, zanotowano po 90 minutach dla zaczynów z cementu SRC z dodatkiem  $\geq 0,7\%$ .

Z drugiej strony, w przypadku cementu portlandzkiego wapiennego pierwsze wyniki uzyskano dla dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości 0,4%, a więc nieco większej zawartości niż w przypadku cementu SRC. Wartości rozplwywu rosną jednak wraz ze wzrostem zawartości domieszki, a konsystencja jest lepsza w trakcie całego okresu badania niż dla cementu SRC. Najlepszą konsystencję po dłuższym okresie uzyskano dla dodatku poli(sulfonianu naftalenowego)  $\geq 0,7\%$ , w przypadku którego następuje spadek o ~6% po 90 minutach.

### 3.4. Konsystencja betonu

Konsystencję świeżego betonu, przygotowanego z trzech cementów, można zmierzyć przy dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości 0,4%. Na rysunku 4 pokazano wyniki badań konsystencji betonu z dodatkiem poli(sulfonianu naftalenowego) w zakresie od 0,4 do 1,0%. Wyniki wskazują na podobieństwo w stosunku do próbek zaczynów a mianowicie: a) w przypadku cementu portlandzkiego oznaczalny rozplływ uzyskano przy dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości 0,8%. Dla dodatku 1,0% tej domieszki początkowy poziom rozplwywu, który wynosił 11 cm zmniejszył się o ~36% po 90 minutach, b) konsystencja betonów z cementu SRC oraz portlandzkiego wapiennego, ulegająca poprawie wraz ze wzrostem zawartości domieszki jest lepsza niż w przypadku cementu CEM I. Pierwsze oznaczenie uzyskano już przy zawartości domieszki wynoszącej 0,4%, a otrzymany wynik, ~14 cm, ulegał wzrostowi do ~16 cm wraz ze wzrostem dodatku stosowanej domieszki, c) znaczne pogorszenie wyników, wynoszące ~25% po 90 minutach nastąpiło w przypadku betonu z cementu SRC z dodatkiem poli(sulfonianu naftalenowego) wynoszącym 1,0%. Znacznie mniejszy spadek, o ~6%, zanotowano dla betonu z cementu portlandzkiego wapiennego, w tych samych warunkach.

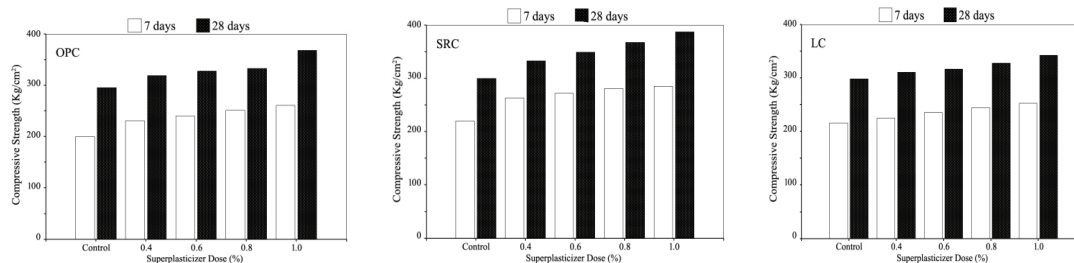
## 4. Discussion

The results of the effect of the polynaphthalene sulfonate superplasticizers on pastes and concrete made of three types of cements indicate a general similarity in their slump behavior and a strong dependence on the type of cement used. In accordance to previous works (28-31), the sulfate resistant and Portland limestone cement show better fluidity with the polynaphthalene sulfonate superplasticizer than ordinary Portland cement and that Portland limestone cement has a better slump retention than sulfate resisting cement.

As it is known the fluidity behavior is favored by an increased amount of free admixture molecules in the solution in the pores of the cement paste, capable to disperse the cement particles. The amount of admixtures available for adsorption is controlled by the concentration of soluble sulfate ions in solution (32). The  $C_3A$  have the greatest affinity to adsorb the sulfonate groups of the admixture molecules; the higher the amount adsorbed by the aluminate phase, the lower is the fluidity. A delayed addition of the PNS to cements allows the  $C_3A$  to react with the sulfate ions and more admixtures are available for the cement dispersion (33). On the other hand, as the electrostatic repulsion is the main force governing the mechanism of PNS dispersion of cement particles, the higher the charge density of the superplasticizers the stronger is the adsorption on these particles.

The influence of  $C_3A$  content in cement is confirmed by experimental results. In the present work the OPC contains the highest content of  $C_3A$  and amounts to ~8% (Table 1). It is followed by SRC and Portland limestone cement which  $C_3A$  amounts are less. The effect of PNS on an increased fluidity of the cement pastes and the respective concrete is seen to follow the same sequence of decreasing  $C_3A$  content in the cements.

In case of the SRC, the start of the fluidity at lower dosages of PNS indicates a lower tendency of the  $C_4AF$ -rich cement to adsorb the PNS. The  $C_3A$  content in this cement amounts to 5%; the  $C_4AF$  concentration is equal to 15% and exceeds that present in the OPC (11%) (Table 1).



Rys. 5. Wytrzymałość betonu z cementu CEM I 42,5 N [OPC], cementu odpornego na siarczany [SRC] oraz cementu portlandzkiego wapiennego [LC] z poli(sulfonianem naftalenowym)

Fig. 5. The compressive strength of concrete made of CEM I 42.5 N, sulfate resisting cement [SRC] and Portland limestone cement [LC] with the polynaphthalene sulfonate superplasticizer [PNS]

### 3.5. Właściwości mechaniczne betonu

Na rysunku 5 pokazano wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach betonów z cementu portlandzkiego [OPC], odpornego na siarczany [SRC] oraz portlandzkiego wapiennego [LC] z dodatkiem poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości od 0,4 do 1,0%. Wyniki wykazały, że największa wytrzymałość betonów z tych cementów wyniosła kolejno 36,8, 38,7 i 34,2 N/mm<sup>2</sup>.

## 4. Omówienie wyników badań

Wyniki wpływu poli(sulfonianu naftalenowego) na zaczyny oraz betony wytworzone z trzech rodzajów cementów wskazują na podobieństwo ich konsystencji oraz silną zależność związaną z rodzajem użytego cementu. Zgodnie z wcześniejszymi pracami (28-31), cement odporny na siarczany i cement portlandzki wapienny wykazują lepszą konsystencją po dodaniu poli(sulfonianu naftalenowego) niż w przypadku cementu portlandzkiego CEM I, a cement portlandzki wapienny dłużej zachowuje mniejszą lepkość aniżeli cement odporny na siarczany.

Jak wiadomo, poprawie konsystencji sprzyja wzrost zawartości wolnych cząsteczek domieszki w roztworze w porach zaczynu cementowego, zdolnych do rozpraszania cząstek cementu. Ilość domieszki, która może być zaadsorbowana jest kontrolowana przez stężenie rozpuszczalnych jonów siarczanowych w roztworze (32). C<sub>3</sub>A najłatwiej adsorbuje grupy sulfonianowe a tym samym cząsteczki domieszki; im większa ilość domieszki jest adsorbowana przez fazę glinianową, tym gorsza jest płynność zaczynu. Opóźnienie dodatku poli(sulfonianu naftalenowego) do cementów umożliwia reakcję C<sub>3</sub>A z jonami siarczanowymi, dzięki czemu większa ilość domieszki może uczestniczyć w dyspersji ziaren cementu (33). Równocześnie, ponieważ odpychanie elektrostatyczne jest głównym czynnikiem regulującym mechanizm dyspersji ziaren cementu w obecności poli(sulfonianu naftalenowego), to większa gęstość ładunku superplastyfikatora powoduje silniejszą adsorpcję na tych cząstkach.

Wpływ zawartości C<sub>3</sub>A w cemencie potwierdzono wynikami badań. W niniejszej pracy, największą zawartość C<sub>3</sub>A [~8%] ma cement portlandzki [Tablica 1]. Zarówno cement SRC jak i cement portlandzki wapienny mają mniejsze zawartości C<sub>3</sub>A. Wpływ po-

The higher fluidity of Portland limestone cement with PNS compared to that of OPC indicates a slower adsorption process of the admixture on the surface of the cement components. In this cement, the C<sub>3</sub>A content available for the adsorption of the superplasticizers is further depressed because of its reaction with CaCO<sub>3</sub> and the formation of hydrated carboaluminate phases, which is a relatively fast process (34, 35).

In other words the lower the capacity of the aluminate phase in the cement to adsorb the PNS molecules, the greater is the amount of the free admixture monomers available to disperse the cement particles. The slump retention is dominated by the amount of PNS present in the pore solution.

## 5. Conclusions

The results obtained from the present study indicate the following:

1. The slump behavior of concrete made of CEM I 42.5 N, sulfate resisting and Portland limestone cements with PNS measured according to ASTM C-143-08 can be predicted from the mini-slump test on cement pastes made of the same cements.
2. The polynaphthalene sulfonate superplasticizer creates fluidity in CEM I 42.5 N pastes and respective concrete at dosages  $\geq 0.8\%$ . The fluidity starts at lower dosages of 0.3 and 0.4% with sulfate resistant and limestone cement and concrete systems.
3. The slump is better retained in Portland limestone cement systems than with the sulfate resisting or CEM I.
4. The amount of C<sub>3</sub>A in the cement is a main factor determining the rheological properties behavior of cement and concrete. The fluidity is favored by decreasing the C<sub>3</sub>A content in the cements.

## Literatura / References

1. V. S. Ramachandran, V. M. Malhorta, C. Jolicoeur, N. Spiratos, Superplasticizers properties and applications in concrete. Materials Technology laboratory, CANMET 1998.
2. P. C. Aitcin, C. Jolicoeur, J. G. MacGregor, Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. Concrete International, **16**, 5, 45-52 (1994).
3. E. Sakai, Mechanisms of superplasticification, Materials Science of Con-

li(sulfonianu naftalenowego) na poprawę konsystencji zaczynów i betonu jest zgodny z malejącą zawartością  $C_3A$  w cementach.

W przypadku cementu SRC, pierwszy pomiar konsystencji można było uzyskać przy mniejszej zawartości poli(sulfonianu naftalenowego) co wskazuje na mniejszą tendencję do adsorbowania tej domieszki przez fazy cementu, bogatego w  $C_4AF$ . Zawartość  $C_3A$  w tym cemencie wynosiła 5%; natomiast zawartość  $C_4AF$  aż 15%, czyli więcej niż w przypadku cementu portlandzkiego [11%] [Tablica 1].

Mniejsza lepkość cementu portlandzkiego wapiennego w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I wskazuje na wolniejszy proces adsorpcji domieszki na powierzchni składników cementu. W tym cemencie, zawartość fazy  $C_3A$ , dostępna do zajścia reakcji z superplastyfikatorem jest dodatkowo obniżona z powodu reakcji tej fazy z  $CaCO_3$ , z utworzeniem uwodnionych faz karboglinianowych, co jest dość szybkim procesem (34, 35).

Innymi słowy, mniejsza zawartość fazy glinianowej w cemencie, zdolna do adsorbowania cząstek poli(sulfonianu naftalenowego), oznacza zwiększoną zawartość wolnych monomerów tej domieszki zdolnych do rozpraszania ziaren cementu. Konsystencja mieszanek, po określonych interwałach czasowych, jest determinowana przez zawartość poli(sulfonianu naftalenowego) w roztworze w porach zaczynu cementowego lub betonu.

## 5. Wnioski

Uzyskane wyniki badań pozwalają na wysunięcie następujących wniosków:

1. Konsystencję betonu z cementu CEM I 42.5 N, odpornego na siarczany oraz cementu portlandzkiego wapiennego z poli(sulfonianem naftalenowym) zbadaną według normy ASTM C-143-08 można przewidzieć na podstawie pomiarów konsystencji zaczynów cementowych, przygotowanych z tych samych cementów.
2. Dającą się zmierzyć konsystencję zaczynu oraz betonu z cementem CEM I 42,5 N można uzyskać przy zawartości poli(sulfonianu naftalenowego) w ilości  $\geq 0,8\%$ . W przypadku cementu odpornego na siarczany oraz cementu portlandzkiego wapiennego, oznaczenie konsystencji zaczynu oraz betonu jest możliwe przy dodatku 0,3 i 0,4% superplastyfikatora.
3. Dłuższe zachowanie dobrej konsystencji uzyskano w przypadku cementu portlandzkiego wapiennego niż cementu odpornego na siarczany oraz CEM I.
4. Zawartość  $C_3A$  w cemencie ma decydujący wpływ na właściwości reologiczne zaczynu oraz betonu. Zmniejszenie zawartości  $C_3A$  w cementach sprzyja uzyskaniu lepszej konsystencji.

crete IV: The American Ceramic Society, 91-111, Westerville, OH 1995.

4. V. S. Ramachandran, V. M. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiratos, Superplasticizers properties and application in concrete, 404, CANMET, Ottawa, Canada 1998.
5. T. Hirata, Cement dispersant, JP Patent 84,2022 (S59-018338), for Nippon Sokubai (1981).
6. S. Hanehara, K. Yamada, Rheology and early age properties of cement systems. 12<sup>th</sup> ICCC, Montreal, WPL-1 (2007).
7. M. M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology, *Materiales de Construcción*, **57**, 286, 65-81 (2007).
8. Z. G. Abdel All, Chemical and applied studies on the compatibility of inorganic cements with superplasticizers. M.Sc. Thesis, Cairo University 2009.
9. H. M. Ludwig, T. Neumann, Zur Wechselwirkung von Zementen mit der neuen Fließmittel-generation auf PCE-Basis. 16<sup>th</sup> IBAUSIL, Weimar, **1** (2006).
10. E. M. Moulin, V. Broyer, Effect of superplasticizer on the fluidity retention of Portland cement mortars as a function of the  $C_3A$  level and the nature of added calcium sulfates, **2**, 550, 11<sup>th</sup> ICCC, Durban 2003.
11. M. Dietermann, I. Hauschildt, Einfluss von Zementparametern auf das Zusammenwirken von Zement und Zusatzmittel, 16<sup>th</sup> IBAUSIL **1**, 1-0631 to 1-10638 (2006).
12. S. Kubens, O. Wallevik, Interaction of cement admixtures-the influence of cement deliveries on rheological properties, 16<sup>th</sup> IBAUSIL, **1**, 1-0679-10686 (2006).
13. G&W Science and Engineering; www.gw-egy.com Special report, 1990.
14. A.M. Neville, Properties of Concrete 5th-edition.
15. D. L. Kantro, Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: A miniature slump test: Skokie, Ill. Portland Cement Association 1982.
16. C. F. Ferraris, K. H. Obla, R. Hill, The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 245-255 (2001).
17. C. F. Ferraris, M. J. Gaidis, Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste. *ACI Materials Journal*, **88**, 4, 388-393 (1992).
18. R. H. Bogue, Calculation of the compounds in Portland cement. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, **1**, 4, 192-197 (1929).
19. Egyptian Standard Specification 373, Ordinary Portland Cement 1991.
20. ASTM C 494. Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. ASTM International West Conshohocken, PA; 2004.
21. BS 1881, Testing aggregates, part 6 : Method for determination of sulfate content, 1975 .
22. BS 1881, Testing aggregates part 6, Method for determination of chloride content, 1971.
23. BS 812, Testing aggregates part 103, Methods for determination of particle size distribution, Section 103.1, Sieve tests 1985.
24. BS 812: Testing aggregates, part 2, Methods for determination of physical properties, 1975.
25. ASTM C143-08. Standard test method for slump of Portland cement concrete. ASTM International West Conshohocken, PA; 2009.
26. BS 1881: Methods of determination of compressive of concrete 1683 .
27. M. Pottle, F. Bossányi, F. Perreault C. Jolicoeur, Characterization of poly(naphthalenesulfonate) salts by ion-pair chromatography and ultrafiltration, *J. of Chromatography A*, **704**, 2, 377-385 (1995).
28. H. Y. Ghorab, I. M. Kenawi, Z. G. Abdel All, The compatibility between



the superplasticizers and Portland cements. Superplasticizer - Cement Interaction. Monograph. LAP LAMBERT Academic Publishing 2011.

29. H. Y. Ghorab, I. M. Kenawi, Z. G. Abdel All, Interaction between cements and superplasticizers, *Materiales de Construccion*, **62**, **307**, 359-380 (2012).

30. A. T. A. Omar, Chemical investigation on some concrete admixtures and their effect on ordinary Portland cement: M. Sc. Thesis Helwan University 2002.

31. H. Y. Ghorab, H. E. Hassan, A. Taymour, A. Tawfik, On the performance of the naphthalene sulphonated superplasticizers, 194-203, *Non-Traditional Cement & Concrete*, Brno, Czech Republic 2002.

32. Cement additives and mortar and concrete containing the additives, *CA*, **115**, 262029 (1991).

33. P.-C. Aïtcin, Admixtures; Essential components of modern concrete. *Cement Wapno Beton*, **5**, 277-284 (2006).

34. T. Matschei, F. P. Glasser, Phase assemblages relevant to Portland cement hydration at low temperatures, 0-25°C, *Proceedings of the 17<sup>th</sup> IBAUSIL*, **1**, 1-0219 - 1-0233 (2009).

35. T. Matschei, F.P. Glasser, New Approaches to Quantification of Cement Hydration. *Proceedings of the 16th IBAUSIL, Weimar*, **1**, 1-0389 - 1-0400 (2006).