

## Wpływ minerałów ilastych na właściwości zaczynu cementowego z dodatkiem naftaleno-sulfonianu sodowego

### Effect of clay minerals on the properties of cement paste with the addition of sodium naphthalene sulphonate superplasticizer

**Słowa kluczowe:** kaolinit; montmorillonit; superplastyfikator naftalenowy; absorpcja

**Key words:** kaolinite; montmorillonite; naphthalene sulphonate superplasticizer; absorption

#### 1. Wprowadzenie

Minerały ilaste były od dawna postrzegane jako niepożądane w technologii betonu z wielu powodów, jednak trudno ich uniknąć w praktyce inżynierskiej. Gлина ulega z reguły działaniu wody, absorbuje ją lub traci, czemu towarzyszy odpowiednio pęcznienie i skurcz (Tiwari and Ajmera, 2011). Równocześnie glina zwiększa wodożądność mieszanki betonowej, co z kolei wiąże się ze zwiększeniem zawartości wody w przypadku utrzymywania stałej urabialności mieszanki i powoduje wytwarzanie betonu o mniejszej wytrzymałości i trwałości. Gлина powoduje więc pogorszenie urabialności, w związku z dużą powierzchnią właściwą i strukturą warstwową (Aly, et al, 2011), co wiąże się także z adsorpcją domieszek chemicznych, między innymi karboksylanów. Minerały ilaste mają małą wytrzymałość i w związku z tym, jeżeli tworzą otoczki wokół ziarn kruszywa, mogą niszczyć wiązania matrycy cementowej z tym kruszywem. Podsumowując, jeżeli zawartość gliny jest w betonie znaczna, jego wytrzymałość i trwałość mogą ulegać znacznemu pogorszeniu. Pomimo tego jest mało badań dotyczących wpływu naftaleno-sulfonianu sodowego (NS), który zastosowano w technologii betonu, zawierającego minerały ilaste. Nie jest znana adsorpcja NS przez minerały ilaste, co jest ważnym zagadnieniem. Tak więc wpływ minerałów ilastych, które absorbują wodę i plastyfikatory, na właściwości betonu z domieszką NS nie jest poznany (Norvell, et al, 2007; Atarashi, 2005). W związku z tym duże znaczenie będą miały badania wpływu minerałów ilastych na właściwości mieszanki betonowej, w której zastosowano domieszkę NS, oraz na właściwości stwardniałego betonu, zawierającego te minerały.

#### 2. Materiały i metody

##### 2.1. Materiały

Przemysłowy cement portlandzki CEM I 42,5, Chiny, spełniający wymagania normy GB8076, kaolinit (Maoming, Chiny) oraz Na-

#### 1. Introduction

Clay minerals have historically been considered as undesirable in concrete for many reasons, but they are hard to avoid in engineering practice. Clay is usually affected by water, having the capacity to absorb or lose water, which is accompanied with expansion and shrinkage respectively (Tiwari and Ajmera, 2011). Simultaneously clay is increasing a water demand in a concrete mix, which in turn increases the water content when concrete workability is maintained constant and can lead to a weaker and more permeable hardened concrete. Generally, clays are also thought to reduce workability due to their high surface areas and lamellar structure (Aly, et al. 2011, which contributed to adsorption of superplasticizers, among other polycarboxylate ether admixture (PCE). Clay minerals have low strength and as a result, if they are present as a coating on aggregates, they might disrupt the paste–aggregate bond. Summarizing, if the content of clay particles is high in concrete, its strength and durability may be significantly influenced. However, there were few studies concerning the influence of sodium naphthalene sulfonate (NS) superplasticizer addition to concrete in which clay minerals were present. Principally the adsorption of NS by different clay minerals is unknown. As a result the effect of clay minerals, which adsorb water and superplasticizer, on worsening the concrete properties with NS addition is unknown (Norvell, et al, 2007; Atarashi, 2005). Therefore, it is important to study the effect of clay minerals on the performance of concrete mix with NS admixture as well as on hardened concrete properties, in the case of concrete containing these minerals.

#### 2. Materials and methods

##### 2.1. Materials

The ordinary Portland cement CEM I 42.5, which meets the requirements of GB8076 standard, kaolinite (Maoming, China) and Na-montmorillonite (Shanghai, China) were used in the experiments

-montmorillonit (Shanghai, Chiny) stosowano w doświadczeniach, a ich skład chemiczny i właściwości fizyczne przedstawiono w tablicy 1. Stosowano naftaleno-sulfonian sodowy (NS), a strukturę jego cząsteczki pokazano na rysunku 1.

## 2.2. Metody

### 2.2.1. Badania adsorpcji i potencjału zeta

Ilość zaadsorbowanego superplastyfikatora NS oznaczano za pomocą spektrofotometru UV-VIS (UV 2800, China) do pomiarów promieniowania ultrafioletowego i wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

Badano roztwór wodny zawierający 0,1 g/l superplastyfikatora NS z dodatkiem lub bez dodatku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , w celu wyznaczenia optymalnej długości fali do pomiarów absorpcji. W widmie UV-VIS superplastyfikatora NS występowały dwa charakterystyczne piki absorpcyjne, odpowiednio przy 293 oraz 334 nm. Badano różne stężenia superplastyfikatora NS, wykorzystując te dwa piki do pomiaru absorpcji. Wyniki pokazały, że dla długości fali 334 nm wartość absorpcji wykazywała lepszą korelację ze stężeniem, jak to pokazano na rysunku 2. Co więcej intensywność tego piku praktycznie nie ulegała zmianom, gdy do roztworu dodawano  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dlatego do badań wytypowano falę o długości 334 nm.

100 g roztworu zawierającego różny dodatek superplastyfikatora NS oraz 5 g cząstek stałych mieszano przez 5 minut za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 250 obrotów na minutę. Ciecz z roztworu uzyskiwano przez odwirowanie z prędkością 3000 obrotów na minutę, w ciągu 4 minut. Przesącz uzyskany na sączku organicznym o średnicy porów 0,22  $\mu\text{m}$ , wstrzykiwano do kuwety do badań adsorpcji. Ilość zaadsorbowanego przez fazę stałą superplastyfikatora NS obliczano jako różnicę stężenia superplastyfikatora w cieczy przed i po mieszaniu. Obliczona różnica stanowiła adsorpcję superplastyfikatora NS przez fazę stałą, z roztworu.

Cement i minerały ilaste dodawano do wody zdemineralizowanej przy zachowaniu stosunku ciecz/faza stała wynoszącym 5. Po 5, 30 i 60 minutach mieszania magnetycznym mieszadłem pobierano 1ml roztworu, a do badań za pomocą urządzenia Zeta-Meter System 3.0+ (Zeta-Meter Inc, USA) rozcieńczano go sześćset krotnie wodą zdemineralizowaną.

Tablica 1 / Table 1

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS

Materials Materiały	Density Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Water adsorption Adsorpcja wody, %	Fineness, % by mass Rozdrobnienie, % masy		Composition, % by mass Skład, %masy							
			<45 $\mu\text{m}$	45-74 $\mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O
cement	3.07	25.2	70.3	29.7	22.56	4.98	0.08	2.9	2.32	2.56	61.58	0.75
kaolinite kaolinit	3.62	51.1	40	60	50.8	46.20	0.29	0.96	0.11	0.25	0.19	0.64
Na-montmorillonite Na-montmorillonit	2.08	91.9	21	79	69.8	17.0	2.59	1.58	0.43	-	1.09	0.87

and their physical and chemical properties are shown in Table 1. The chemical admixture was sodium naphthalene sulfonate (NS), which structure is shown in Fig. 1.

## 2.2. Methods

### 2.2.1. Adsorption and zeta potential measurement

The NS adsorption was determined by UV–VIS spectrophotometer (UV 2800, China) and all the measurements were made at room temperature.

The solution containing 0.1g/l of NS with or without  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was tested to find the optimum wavelength for absorption measurements. On the UV–VIS spectrum of the NS two intense absorption peaks at about 293 and 334 nm, respectively were present. Different concentrations of NS were tested, using for absorption measurements these two peaks. The results showed that at the wavelength of 334 nm, the measured absorbance was more stable and a better linear relationship existed between the absorbance and the concentration, as it is shown in Fig. 2. Additionally the intensity of absorption peak did not almost change when  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was added to the solution. Therefore, the peak at 334 nm was chosen as the tested wavelength in these experiments.

100 g of water solution containing various addition of NS and 5 g of solid particles were mixed by a magnetic stirrer at 250 rpm for 5 min. The aqueous phase was separated from the sample solution by centrifugation at 3,000 rpm for 4 min. The filtrate was separated on 0.22  $\mu\text{m}$  organic filter and was injected into the cuvette for the absorbance tests. The adsorbed amount of NS on the solid phase particles was calculated from the difference between the content of NS in the liquid before and after mixing. These concentrations were represented as the absorbance of NS from the aqueous solution.

Cement and clay minerals were added to deionized water and the constant liquid/solid ratio was 5. After 5, 30 and 60 min of magnetic stirring, 1ml of solution, above the sample, was extracted and diluted using deionized water up to 600 times to be measured by Zeta-Meter System 3.0+ (Zeta-Meter Inc, USA).

### 2.2.2. Consistency and compressive strength

Two series of pastes were prepared using 0%, 1%, 2% and 4% replacement of cement with kaolinite and Na-montmorillonite.

## 2.2.2. Konsystencja i wytrzymałość na ściskanie

Przygotowano i zbadano dwie serie zaczynów dodając do cementu 1%, 2% i 4% kaolinitu lub Na-montmorillonitu. Zaczyny miały stosunek woda/ cement wynoszący 0,29, oraz stały dodatek superplastyfikatora równy 0,5%. Konsystencję zaczynów badano bezpośrednio do zmieszaniu i po 1 godzinie zgodnie z GB/T 8077-2000 [w przypadku bardzo dużej urabialności: w Europie EN 12350-5]. Wytrzymałość na ściskanie po 7 i 28 dniach badano według GB/T 17671-1999.

## 2.2.3. Właściwości reologiczne

Reologię zaczynów badano stosując cement z 2% dodatkiem kaolinitu lub Na-montmorillonitu. Zaczyny przygotowano przy zachowaniu stałego stosunku woda/ cement wynoszącego 0,29 oraz dodatku superplastyfikatora równego 0,5%.

Badania reologiczne wszystkich próbek składały się z czterech etapów (rysunek 3): stałej prędkości ścinania utrzymywanej na poziomie  $150\text{s}^{-1}$  przez 30 s, jako wstępne mieszanie; liniowego przyrostu szybkości ścinania od 0 do  $20\text{s}^{-1}$  w czasie 30 s; liniowego przyrostu szybkości ścinania od 20 do  $150\text{s}^{-1}$  w czasie 30 s; liniowego zmniejszenia szybkości ścinania od 150 do  $100\text{s}^{-1}$  w czasie 30 s. Granicę płynięcia oraz lepkość plastyczną przedstawioną na rysunkach 9-10 stanowiły wartości średnie obliczone w oparciu o wyniki uzyskane od drugiego do czwartego etapu pomiarów.

## 2.2.4. Skurcz suszenia

Wszystkie zaczyny wykonano stosując 2% i 4% dodatek kaolinitu lub montmorillonitu i zbadano według JC/T 603-2004. Zaczyny przygotowano zachowując stały stosunek woda/cement wynoszący 0,29 oraz dodatek superplastyfikatora równy 0,5%.

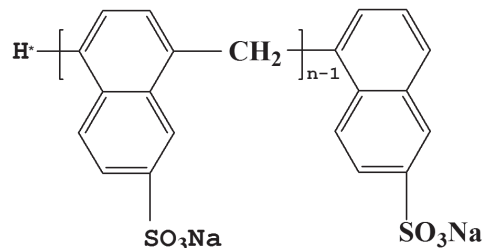
## 3. Wyniki badań

### 3.1. Adsorpcja i potencjał zeta

Adsorpcja jest podstawową interakcją superplastyfikatora z cząstkami cementu, która określa zdolność do dyspersji cementu pod działaniem domieszki (Olga i in., 2012; Felekoglu i Sarikahya, 2008; Zhang i in. 2007; Peschard i in. 2006). Jest dobrze znane, że superplastyfikator naftalenowy ulega adsorpcji na cząstkach cementu, natomiast jego adsorpcja na minerałach ilastych nie została potwierdzona. W związku z tym zbadano adsorpcję NS na powierzchniach kaolinitu oraz Na-montmorillonitu, a wyniki przedstawiono na rysunku 4.

Wyniki pomiarów podane na rysunku 4 pokazują, że adsorpcja NS na powierzchniach cementu, kaolinitu i Na-montmorillonitu wzrasta wraz ze zwiększeniem dodatku plastyfikatora. Jednak adsorpcja minerałów ilastych jest mniejsza niż cementu. Adsorpcja NS wzrasta bardzo znacznie na kaolincie ze zwiększeniem

Cement pastes were prepared with a water/solid ratio of 0.29, and the dosage of NS was equal to 0.5%. The consistency of cement pastes was determined immediately after mixing with water and after one hour, according to the standard GB/T 8077-2000 [in the case of very high workability: in Europe EN 12350-5]. Compressive strength after 7 days and 28 days of hardening was tested according to the standard GB/T 17671-1999.



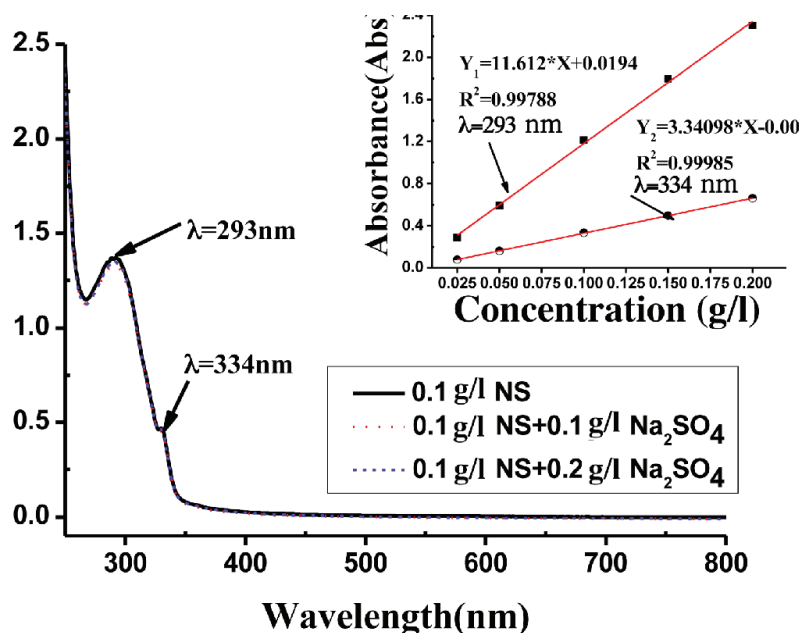
Rys. 1. Struktura cząsteczkowa sulfonowanego naftalenu formaldehydowego

Fig.1. Molecular structure of sodium naphthalene sulphonate

### 2.2.3. Rheology

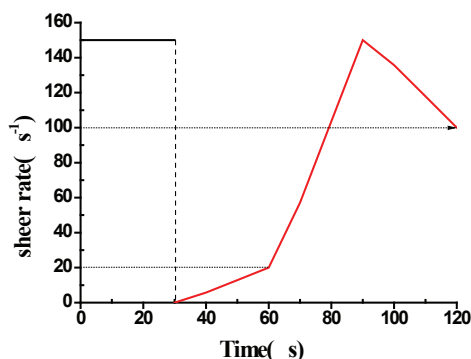
The rheology of the paste was determined using cement with 2% of replacement with kaolinite and Na-montmorillonite. Cement paste was prepared with a water/solid ratio of 0.29, and dosage of NS was of 0.5%.

For all tested samples, the rheological test consisted of four steps (Fig. 3): the constant shear rate equal to  $150\text{s}^{-1}$  for 30 s as the preliminary mixing; a linear shear rate increasing from 0 to  $20\text{s}^{-1}$  for 30 s; a linear shear rate increasing from 20 to  $150\text{s}^{-1}$  for 30 s; a linear shear rate decreasing from 150 to  $100\text{s}^{-1}$  for 30 s. The yield stress and viscosity presented in Figs. 9 and 10 are the average values calculated from second to fourth steps of the test.



Rys. 2. Adsorpcja naftaleno-sulfonianu sodowego

Fig. 2. The absorbance of NS



Rys. 3. Zmiany szybkości ścinania w czasie

Fig. 3. The changes of shear rate in time

dotadku plastyfikatora, natomiast w przypadku montmorillonitu pozostaje najmniejsza. Może to być spowodowane pełniejszym osadzeniem przez cząsteczki NS centrów aktywnych na powierzchni faz stałych (Ran, et al, 2009). W przypadku tego samego dodatku domieszki adsorpcja cementu była nieco większa od kaolinitu, jednak, szczególnie przy 0,3% NS, różnica była bardzo mała.

Przyczyną mniejszej adsorpcji cząsteczek NS przez kaolinit i montmorillonit może być duży, ujemny potencjał elektrokinetyczny tych minerałów ilastych w przeciwieństwie do cementu, który ma mały dodatni potencjał [rysunek 5]. Ponadto produkty hydratacji cementu także przyczyniają się do adsorpcji superplastyfikatora (Plank i Hirsch, 2007; Yoshioka, i in., 2002, Flatt i Houst, 2001; Plank, i in., 2006; Palacios, i in., 2009). W końcu superplastyfikator NS zawiera funkcyjne grupy sulfonianowe, które nie ułatwiają adsorpcji na kaolinit i Na-montmorillonicie (Atarashi, 2005).

Większa adsorpcja superplastyfikatora NS przez kaolinit niż przez Na-montmorillonit wykazuje, że różne minerały ilaste mogą mieć różną zdolność adsorpcyjną. Można to wyjaśnić w oparciu o wyniki pomiarów pokazane na rysunku 5; początkowy potencjał- $\zeta$  kaolinitu i Na-montmorillonitu wynosił  $-40.06$  mV i  $-47.18$  mV; a więc  $\zeta$ -potencjał kaolinitu jest mniejszy niż Na-montmorillonitu; NS, który ma ujemny ładunek będzie wywierał działanie odpychające na cząstki minerałów ilastych; działanie to będzie jednak słabsze w przypadku kaolinitu, będzie on więc łatwiej adsorbował NS.

Doświadczenia wykazały, że adsorpcja PC ulega zmniejszeniu w obecności jonów  $SO_4^{2-}$  (Yamada, et al, 2000). Ten wynik pokazuje, że jony  $SO_4^{2-}$  mogą także zmniejszać adsorpcję NS przez minerały ilaste. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń zbadano adsorpcję NS, przy dodatku  $Na_2SO_4$ , do roztworu, przez cement i minerały ilaste.

Wyniki [rysunek 7] pokazują, że adsorpcja NS ulega zmniejszeniu przez minerały ilaste ze wzrostem dodatku  $Na_2SO_4$ , jednak adsorpcja w przypadku cementu ulega małemu zmniejszeniu. W związku z tym, że  $SO_4^{2-}$  zmniejsza adsorpcję przez minerały ilaste, więc grupy sulfonianowe mogą mieć niekorzystny wpływ na adsorpcję NS przez minerały ilaste ponieważ jony  $SO_4^{2-}$  będą współzawodniczyć z grupami sulfonianowymi w adsorpcji NS przez

## 2.2.4. Drying shrinkage

All pastes for shrinkage measurements were prepared of cements with 2% and 4% kaolinite or montmorillonite addition replacing cement and tested according to JC/T 603-2004. Cement pastes had a constant water/binder ratio of 0.29, and the dosage of NS equal to 0.5%.

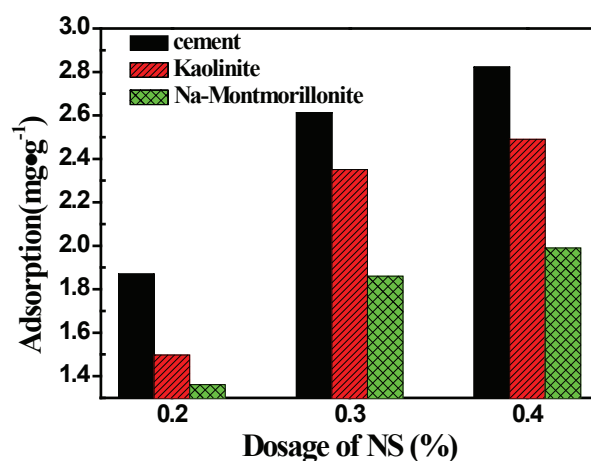
## 3. Results

### 3.1. Adsorption and electrokinetic potential

Adsorption is the first step of interaction between superplasticizer and cement particles, which determined dispersing capability of superplasticizer (Olga, et al, 2012; Felekoglu and Sarikahya, 2008; Zhang, et al, 2007; Peschard, et al, 2006). It is well known that the cement particles are adsorbing NS, but adsorption by clay minerals was uncertain. This adsorption of NS on kaolinite and Na-montmorillonite surfaces had been tested and the results are shown in Fig. 4.

The results of measurements presented on Fig. 4 are showing that the adsorption of NS onto the surfaces of cement, kaolinite and Na-montmorillonite is increasing with the rising dosage of NS. The adsorption of NS by clay minerals is lower than that of cement. However, with increase of NS addition the adsorption by kaolinite is significantly increasing, but for Na-montmorillonite remains the lowest. This might be related to the more fully occupying by NS molecules the active sites on the surfaces of the solid phases (Ran, et al, 2009). At the same concentration of NS adsorption by cement was higher than by kaolinite, but especially for 0.3% of NS the difference was the lowest.

The lower adsorption of NS molecules by kaolinite and Na-montmorillonite can be caused by the high negative electrokinetic potential of these clay minerals, contrary to cement, which has low but positive potential (Fig. 5). Additionally, cement hydration products are also contributing to the adsorption of superplasticizer (Plank and Hirsch, 2007; Yoshioka, et al, 2002, Flatt and Houst, 2001, Plank,



Rys. 4. Adsorpcja NS przez cement i minerały ilaste

Fig. 4. Adsorption of NS by cement and clay minerals

minerały ilaste. Zjawisko to jest dobrze znane w przypadku  $C_3A$  w cemencie (Aitcin 2006). Powoduje to znaczne zmiany adsorpcji w przypadku cementu I z tego względu dodatek NS do betonu powinien być opóźniony (Aitcin 2006).

### 3.2. Konsystencja

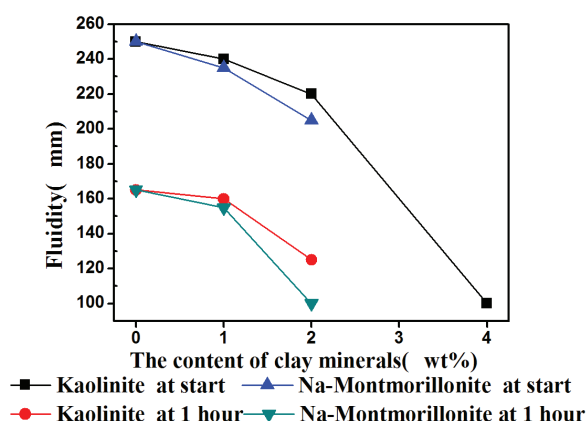
Pomiary wykazały [rysunek 7], że rozplływ zaczynu maleje wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu kaolinitem i Na-montmorillonitem. Minerale te absorbują wodę zwiększając wodozadržność, jak o tym wspomniano w punkcie 1 [tablica 1]. Gdy dodatek montmorillonitu przekraczał 2% masy cementu płynność zaczynów uległa znacznemu pogorszeniu. Wpływ montmorillonitu był większy niż kaolinitu (Atarashi, 2005). Dodatkowo, kaolinit i Na-montmorillonit adsorbowały superplastyfikator NS, powodując mniejszą adsorpcję cementu i pogarszając tym samym jego dyspersję (rys. 7).

### 3.3. Reologia

Granica płynięcia oraz lepkość plastyczna zaczynów z cementu z dodatkiem minerałów ilastych były większe niż w przypadku próbki odniesienia [rysunki 8 i 9]. Natomiast granica płynięcia oraz lepkość plastyczna zaczynów zawierających 2% Na-montmorillonitu były znacznie większe niż pozostałych próbek. Równocześnie naprężenie ścinające wzrosło znacznie z czasem i po raz kolejny było największe w przypadku cementu z dodatkiem Na-montmorillonitu (rysunek 8). Może to być spowodowane przez większą zdolność do absorpcji wody przez Na-montmorillonit niż przez kaolinit, jak to pokazano w tablicy 1. Równocześnie Atarashi (Atarashi, 2005) stwierdził, że koagulacja minerałów ilastych powoduje wzrost granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej.

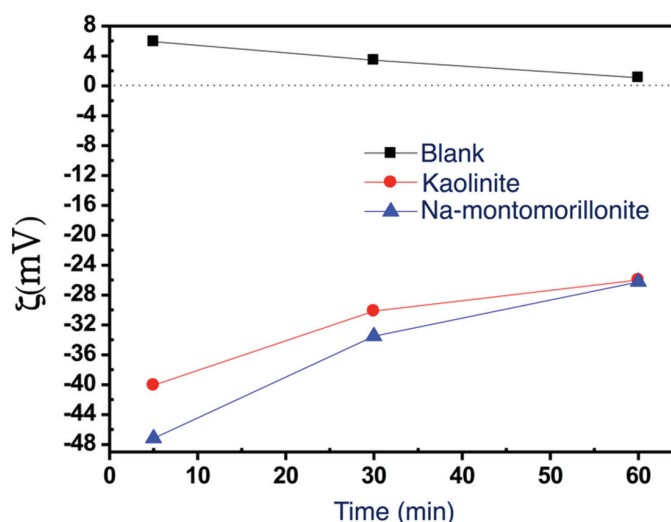
### 3.4. Skurcz suszenia

Wyniki badania skurczu suszenia zaczynów z cementu oraz z takich, w których cement zastąpiono 2% i 4% dodatkiem minerałów ilastych, a stosunek w/c w zaczynach wynosił 0,29 i utrzymywano stały dodatek NS równy 0,5%. Wyniki wykazały, że skurcz suszenia zaczynów wzrasta wraz ze wzrostem stopnia zastąpienia cementu minerałami ilastymi [rysunek 10]. Wynik ten może być związany z właściwościami minerałów ilastych, które wykazują zdolność do



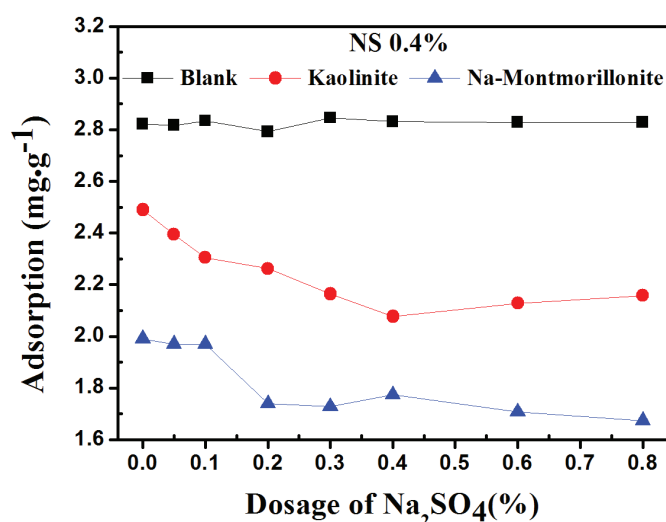
Rys. 7. Wpływ minerałów ilastych na konsystencję zaczynu

Fig. 7. The effect of clay minerals on the consistency of paste



Rys. 5. Potencjał elektrokinetyczny cementu i minerałów ilastych

Fig. 5. Electrokinetic potential of cement and clay minerals



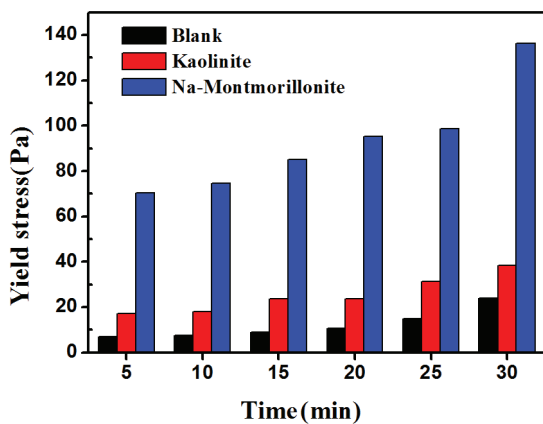
Rys. 6. Wpływ dodatku  $Na_2SO_4$  na adsorpcję NS przez cement i minerały ilaste

Fig. 6. Effect of  $Na_2SO_4$  addition on adsorption of NS by cement and clay minerals

et al, 2006; Palacios, et al, 2009). Finally, NS containing sulfonate groups is not easily adsorbed by kaolinite and Na-montmorillonite (Atarashi, 2005).

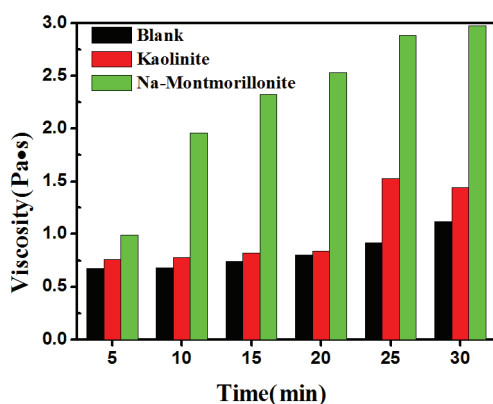
The higher adsorption of NS by kaolinite than by Na-montmorillonite is indicating that different clay minerals can have different adsorption ability. It also can be explained by the measurements presented in Fig. 5; the initial  $\zeta$ -potential of kaolinite and Na-montmorillonite was  $-40.06$  mV and  $-47.18$  mV, respectively. Apparently,  $\zeta$ -potential of kaolinite will cause lower barrier for NS molecules, which have also negative charge, but the repulsion forces of montmorillonite will be higher; thus kaolinite will easier adsorb NS.

Studies have shown that the adsorption of PC is reduced in the presence of  $SO_4^{2-}$  ions (Yamada, et al, 2000). This result can infer that  $SO_4^{2-}$  may also reduce the adsorption of NS by clay minerals. To study this problem the adsorption of NS by cement and clay



Rys. 8. Zależność granicy ścinania od czasu

Fig. 8. The yield stress value vs time



Rys. 9. Zależność lepkości plastycznej od czasu

Fig.9. The dependence of plastic viscosity on time

absorpcji i utraty wody, co łączy się odpowiednio z ekspansją i skurczem (Tiwari i Ajmera, 2011, Wang, 2003; Zhang, i in., 2008).

### 3.5. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie badano na zaczynach z cementu bez dodatków oraz takich, w których 1%, 2% i 4% zastąpiono dodatkiem minerałów ilastych. Wyniki podane na rysunku 11 wykazują, że dodatek minerałów ilastych drastycznie zmniejsza wytrzymałość na ściskanie, jeśli zawartość tych dodatków wynosi 4%. To zmniejszenie jest bardzo znaczne w przypadku Na-montmorillonitu po 7 dniach twardnienia. Jest to spowodowane przez sorpcję wody szczególnie w przypadku montmorillonitu, połączonej z ekspansją o czym wspomniano w punkcie 1. Ponadto minerały ilaste mają bardzo małą wytrzymałość i powstaje wiele słabych obszarów w zaczynie po jego stwardnieniu, co ma niekorzystny wpływ na wytrzymałość próbek. Znacznie większa zdolność sorpcji wody montmorillonitu wykazuje dobrą korelację z wytrzymałością [tablica 1]. Zdolność absorpcyjna wody przez minerały ilaste była przedmiotem doniesień szeregu autorów (Tiwari i Ajmera, 2011; Norvell, i in., 2007; Wang, 2003; Zhang, i in., 2008).

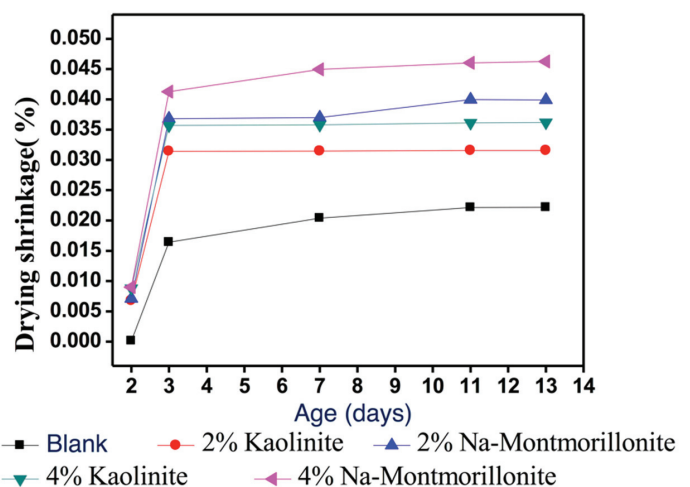
minerals, with the simultaneous addition of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  to water, have been tested. The results, which are presented in Fig. 6, are confirming that the NS adsorption by clay minerals decreased with the increasing dosage of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , but the change of adsorption by cement is insignificant. The study has shown that  $\text{SO}_4^{2-}$  ions are decreasing the NS adsorption by clay minerals, in a certain range of concentration, because the  $\text{SO}_4^{2-}$  will compete with sulfonate groups of NS in adsorption by clay minerals, which is well known in the case of  $\text{C}_3\text{A}$  in cement (Aitcin 2006). It caused also the significant adsorption change in the case of cement and for this reason the addition of this admixture to concrete should be postponed (Aitcin 2006).

### 3.2. Consistency

The consistency measurements [Fig.7] have shown that the flow of cement paste decreased with the increase of kaolinite and Na-montmorillonite addition, which replaced cement. These minerals are adsorbing water increasing water demand, as it was mentioned in point 1 and is shown in Table 1. When the addition of montmorillonite was higher than 2%, the flow of the pastes is remarkably reduced. The effect of montmorillonite was higher than that of kaolinite (Atarashi, 2005). In addition, kaolinite and montmorillonite adsorbing NS, caused the decrease of adsorption by cement and thus reducing its dispersion (Fig.7).

### 3.3. Rheology

The yield stress value and plastic viscosity of the pastes from cement with the clay minerals addition were higher than that of the blank sample [Figs. 8 and 9]. However, the yield stress value and plastic viscosity of the pastes containing 2% of Na-montmorillonite were significantly higher than the others. Simultaneously the shear stress increased drastically with time and once again was the highest for cement with montmorillonite addition [Fig. 8]. Once more it can be caused by Na-montmorillonite higher absorption capacity of water than kaolinite, as shown in Table 1. Additionally Atarashi (Atarashi, 2005) is stating that the coagulation of the clay minerals is increasing the yield stress value and plastic viscosity.



Rys. 10. Skurcz suszenia zaczynów

Fig. 10. Drying shrinkage of the pastes

## 4. Wnioski

(1) Adsorpcja naftaleno-sulfonianu sodowego przez kaolinit i Na-montmorillonit jest znacznie mniejsza od cementu. Adsorpcja ta maleje ze wzrostem stężenia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w wodzie zarobowej, natomiast adsorpcja cementu praktycznie nie ulega zmianie.

(2) Lepkość plastyczna zaczynu cementowego wzrasta z dodatkiem Kaolinitu i Na-montmorillonitu. Lepkość plastyczna zaczynu z cementu z dodatkiem 2% Na-montmorillonitu, zastępującego cement, była znacznie większa niż pozostałych zaczynów.

(3) Skurcz suszenia zaczynu cementowego wzrastał ze zwiększeniem dodatku minerałów ilastych do cementu. Było to spowodowane dużą sorpcją wody przez kaolinit i Na-montmorillonit i skurczem związanym z jej utratą.

(4) Wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego maleje drastycznie w przypadku zastąpienia cementu kaolinitem i Na-montmorillonitem.

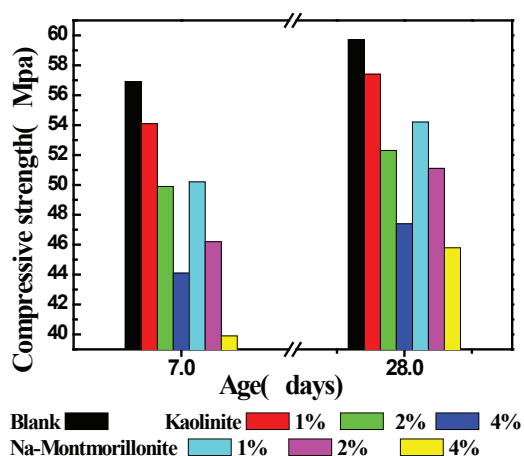
(5) Trzeba unikać zawartości minerałów ilastych w betonie gdyż mają one niekorzystny wpływ na właściwości tego kompozytu, głównie na skurcz suszenia i wytrzymałość na ściskanie, jak również na urabialność.

## Podziękowania

Niniejszą pracę wspierają National Natural Science Foundation of China (51378408) oraz Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (WUT: 2013-IV-036).

## Literatura / References

1. P.-C. Aitcin, Admixtures: Essential Components of Modern Concrete, Cement Wapno Beton, **73**, 277 (2006).
2. M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi, M. Messeiry, A. I. Hussain, Effect of nano clay particles on mechanical, thermal and physical behaviors of waste-glass cement mortars. Mat. Scien. Eng. A., **528**, **27**, 7991-7998 (2011).
3. D. Atarashi, Interaction between Superplasticizers and clay minerals. Japan Cement Association, **58**, 287-392 (2005).
4. B. Felekoglu, H. Sarikahya, Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. Constr. Build. Mat., **22**, 9, 1972-1980 (2008).
5. R. J. Flatt, Y. F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, Cem. Concr. Res., **31**, 8, 1169-1176 (2001).
6. J. K. Norvell, J. G. Stewart, M. C. G. Juenger, D. W. Fowler, Influence of clays and clay-sized particles on concrete performance, Journal of Materials in Civil Engineering, **19**, 12, 1053-1059 (2007).
7. B. M. Olga, M. Palacios, P. Rivilla, Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions, Constr. Build. Mat., **31**, 300-309 (2012).
8. M. Palacios, Y. F. Houst, P. Bowen, F. Puertas, Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes, Cem. Concr. Res., **39**, 8, 670-677 (2009).



Rys. 11. Wpływ dodatku minerałów ilastych na wytrzymałość zaczynów cementowych

Fig.11. The effect of clay minerals addition to cement on compressive strength of the paste

### 3.4. Drying shrinkage

Results of drying shrinkage examination were concerning the pastes from cement without addition and with 2 % and 4% replacement by clay minerals, the water/solid ratio 0.29 and dosage of NS equal to 0.5%. The results are showing that the drying shrinkage of pastes is increasing with the rise of cement replacement with clay minerals [Fig. 10]. It is probably related to the properties of clay minerals, which have the capacity to absorb or lose water, which is accompanied with expansion and shrinkage respectively (Tiwari and Ajmera, 2011, Wang, 2003; Zhang, et al., 2008).

### 3.5. Compressive strength

The compressive strength was tested for the pastes with 0, 1, 2 and 4% replacement of cement by clay minerals. The results presented in Fig. 11 are showing that the addition of clay minerals drastically decreases compressive strength if the replaced content is 4%. This decrease is particularly important for Na-montmorillonite after 7 days of hardening. It is caused by water absorption by clay minerals, particularly by montmorillonite, with expansion, as it is mentioned in point 1. Additionally the clay minerals have very low strength and a lot of weak areas appeared in the pastes after cement hardening, which has negative influence on the samples compressive strength. Much higher absorption capacity of water in the case of montmorillonite shows good correlation with strength [Table 1]. The water absorption capacity was also reported by several authors (Tiwari and Ajmera, 2011; Norvell, et al., 2007; Wang, 2003; Zhang, et al., 2008).

## 4. Conclusions

(1) The adsorption of sulfonated naphthalene-formaldehyde by kaolinite and Na-montmorillonite is much lower than that of cement. The adsorption of this superplasticizer by clay minerals is decreasing with the increased concentration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in mixing water, but the adsorption by cement is practically not affected.

9. A. Peschard, A. Govina, J. Pourchez, E. Fredon, L. Bertrand, S. Maximilien, B. Guilhot, Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 8, 1439–1445 (2006).
  10. J. Plank, Z. Dai, N. Zouaoui, D. Vlad, 2006. Intercalation of polycarboxylate superplasticizers into C<sub>3</sub>A hydrate phases 8th CANMET/ACI conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, pp. 201-214, ACI Sorrento 2006.
  11. J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cem. Concr. Res.*, **37**, 4, 537-542 (2007).
  12. Q. P. Ran, P. Somasundaran, C. W. Miao, J. P. Liu, S.S. Wu, Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, 2, 624-633 (2009).
  13. B. Tiwari, B. Ajmera, Consolidation and swelling behavior of major clay minerals and their mixtures. *Applied Clay Science*, **54**, 3-4, 264-273 (2011).
  14. P. Q. Wang, The study for quantitative analysis water on clays and their hydration mechanism (in Chinese), Southwest Petroleum University 2003.
  15. K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehava, Working mechanism of poly-beta-naphthalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from point of cement paste characteristics. In: V. M. Malhotra. Proceedings of the 6th International CANMET/ACI Conference on superplasticizer and other chemical admixtures in concrete, SP-195, 367-382, American Concrete Institute, Detroit 2000.
  16. K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cem. Concr. Res.*, **37**, 10, 1507-1513 (2002).
  17. L. M. Zhang, X. H. Huang, X. L. Song, Fundamentals of materials science (2nd Edition, in Chinese), pp.66-69, Wuhan: Wuhan University of Technology Press 2008.
  18. D. F. Zhang, B. Z. Ju, S. F. Zhang, J. Z. Yang, The study on the dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement. *Carbohydrate Polymers*, **70**, 4, 363-368 (2007).
- (2) The plastic viscosity of cement paste is increasing with kaolinite and Na-montmorillonite addition. The plastic viscosity of the pastes containing 2% of Na-Montmorillonite was significantly higher than the others.
  - (3) The drying shrinkage of cement paste was increasing with the increase of clay minerals addition. It was caused by the high water absorption by kaolinite and montmorillonite and shrinkage with it lose.
  - (4) Compression strength was drastically decreased if cement in the paste was replaced by kaolinite and montmorillonite.
  - (5) The presence of clay minerals should be avoided in concrete because they have very disadvantage effect on the properties of this composite, principally on drying shrinkage and compressive strength as well as on workability [consistency].

## Acknowledgements

This paper is supported by National Natural Science Foundation of China (51408448) and Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (WUT: 2013-IV-036).