

Wpływ glukonianu i cytrynianu sodu na konsystencję zaczynów z półwodnego gipsu α upłynnianego superplastyfikatorem polikarboksylianowym

Effect of sodium gluconate and citrate on fluidity of alpha-hemihydrate gypsum paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer

Słowa kluczowe: superplastyfikator polikarboksylianowy, glukonian sodu, cytrynian sodu, zaczyn gipsowy, ciekłość, przewodnictwo, TOC, adsorpcja, potencjał dzeta

Keywords: Polycarboxylate superplasticizer; sodium gluconate; sodium citrate; gypsum paste; conductivity, TOC, adsorption

1. Wstęp

W niektórych zastosowaniach gips półwodny uznawany jest za najbardziej obiecujące spoiwo, które może zastępować cement portlandzki. Jest to spowodowane nie tylko bardzo dobrą efektywnością stosowania w nowoczesnym, nastawionym na krótki okres realizacji budownictwie, lecz także znacznie bardziej ekologicznym procesem produkcji w porównaniu do cementu (1-2). Bardzo ważną właściwością jest w przypadku spoiw gipsowych szybkie zmniejszenie konsystencji w wyniku wiązania, co ogranicza czas na formowanie (3). Generalnie stosuje się dodatki superplastyfikatorów w celu zwiększenia płynności oraz opóźniacze wiązania, zapewniające dostatecznie dużo czasu na układanie betonu. W większości przypadków, po wprowadzeniu tych dwóch domieszek można uzyskać właściwą konsystencję i proces wiązania mieszanki (4-6). Superplastyfikator polikarboksylianowy [PA] jest uznawany za najlepszą domieszkę dyspergującą w kompozytach z cementu (7-8). Wykazuje on także doskonałą zdolność do uzyskania dobrej konsystencji zaczynów z gipsu (9-11). Cytrynian sodu jest powszechnie stosowanym opóźniaczem, o bardzo dobrej zdolności do opóźniania wiązania zaczynu gipsowego (12-13). Pomimo, że w literaturze można znaleźć wiele badań opisujących wpływ upłynniaczy oraz opóźniaczy, brak prac poświęconych ich wzajemnemu oddziaływaniu w zaczynie gipsowym. Na podstawie badań przeprowadzonych na zaczynach cementowych, wiadomo że wprowadzenie opóźniaczy może mieć duży wpływ na dyspersję PA. Na przykład, dodatek trójpolifosforanu sodu do zaczynu cementowego zawierającego PA, może znacznie poprawić zdolność dyspersyjną, czego główną przyczyną jest modyfikacja warstwek adsorpcyjnych, spowodowanych adsorpcją wymienną (14-15). Glukonian sodu [GS], powszechnie stosowany jako opóźniacz,

1. Introduction

Gypsum-based materials have been accepted as one of the most potential alternative to replace Portland cement, not only because of its superior performance in the highly efficient construction process, but also due to the much greener manufactured process than cement clinkers (1-2). However, the most concerned issue of this kind of material is the fast loss of fluidity as a result of rapid setting, with the very limited time for casting process (3). Generally, superplasticizer is added to increase the fluidity, resulting in compactness, and retarder is added to delay the setting process, ensuring enough time for placing. In most cases, with the addition of these two kinds of admixtures, the fluidity and setting process can be controlled (4-6). Polycarboxylate superplasticizer [PCE] has the opinion of the most efficient dispersant in cement-based materials (7, 8). It also shows excellent ability to disperse the gypsum particles (9-11). Sodium citrate is a commonly used retarder, with excellent ability to delay the setting process of gypsum paste (12, 13). Even though many studies on these two kinds of admixtures have been reported in the technical literature, little is related to their mutual action in gypsum paste.

Based on the experience with cement paste, the added retarder can significantly affect the dispersion of PCE. Taking sodium tripolyphosphate [STPP] for example, the addition of STPP to PCE in the cement paste could considerably improve the dispersion ability of this admixture, and the main reason is the modification of double layers, which is related to competitive adsorption (14, 15). Sodium gluconate [SG], also known as the commonly used retarder, has an opposite effect. The addition of SG higher than 0.20% by mass could reduce the fluidity, indicating a decline in dispersion ability of the system. The main reason is that SG can hinder the adsorption

powoduje przeciwny skutek. Dodatek GS większy niż 0,2% masowych może zmniejszać płynność, co wskazuje na spadek zdolności dyspersyjnej układu. Głównym powodem jest hamowanie przez GS adsorpcji PA w wyniku adsorpcji równoczesnej (16-17). Inne badania wykazują, że dodatek cytrynianu sodu nie wydłuża utrzymania dobrej konsystencji zaczynu zawierającego PA, natomiast winian może ją poprawiać, co jest również związane z adsorpcją wymienną (18-19). Adsorpcja wymienna jest więc jedną z przyczyn wpływu opóźniaczy na dyspersję PA. Ponadto, spowolnienie hydratacji przez opóźniacz może również przyczynić się do poprawy konsystencji zaczynu w przypadku równoczesnego dodatku PA i opóźniacza, ponieważ ten ostatni może znacznie zmniejszyć nie tylko potrzebny dodatek domieszki, lecz także zapotrzebowanie na wodę.

W niniejszej pracy jako opóźniacze zastosowano glukonian sodu i cytrynian sodu. Ich wpływ, w przypadku równoczesnego dodatku z PA do zaczynu gipsowego, badano w oparciu o zmiany płynności, czasu wiązania i postępu hydratacji. Czynniki decydujące o działaniu badanych domieszek w takim układzie określono na podstawie pomiarów adsorpcji, a także przewodnictwa jonowego. Wyniki badań można będzie wykorzystać przy wyborze upłynniaczy dla zaczynów gipsowych.

2. Materiały

2.1. Gips półwodny

W badaniach stosowano gips półwodny α . Skład chemiczny i fazowy tego gipsu oraz morfologię ziaren oznaczono kolejno za pomocą fluorescencji rentgenowskiej, rentgenograficznie oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 1 oraz na rysunkach 1 i 2. Na dyfraktogramie [rysunek 1] występują refleksy półwodnego gipsu α oraz bardzo słabe piki rozpuszczalnego anhydrytu [γ -CaSO₄].

2.2. Superplastyfikator polikarboksylanowy.

W badaniach stosowano komercyjnie dostępny superplastyfikator polikarboksylanowy, jego strukturę cząsteczkową i podstawowe właściwości pokazano na rysunku 3 i w tablicy 2.

2.3. Glukonian i cytrynian sodu

W badaniach stosowano glukonian i cytrynian sodu [CS], w formie odczynników „czysty do analizy”. Upřednio przygotowane ich 1,0% roztwory dodawano do zaczynów gipsowych, przeliczając zawartość jako Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY GIPSU PÓŁWODNEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF HEMIHYDRATE

	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO	SO ₃	CaO
%	6.30	0.04	0.02	0.08	53.67	39.90

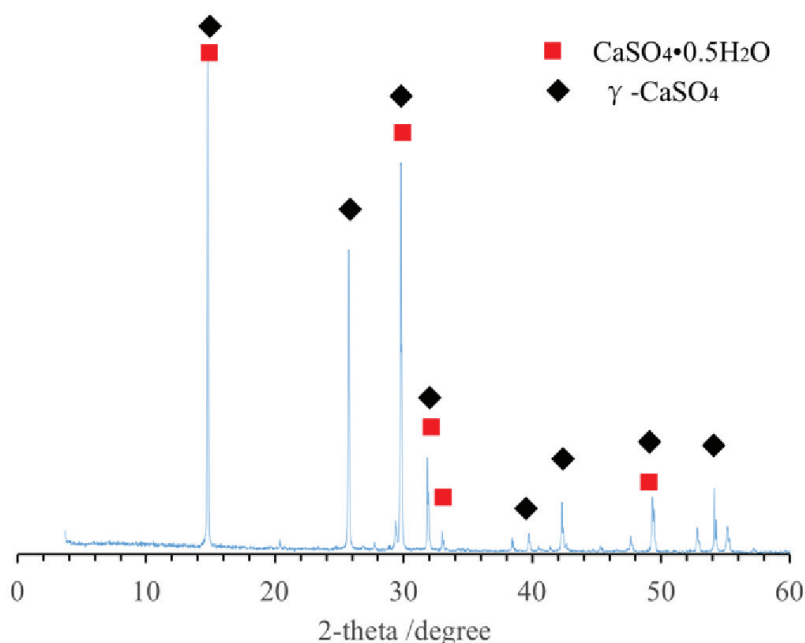
of PCE by competitive adsorption (16, 17). Another research also provides evidence to prove that the citrate cannot improve the dispersion retention of PCE but tartrate can assure it well, which is also related to competitive adsorption (18, 19). As a result, competitive adsorption is one of the reasons responsible for the influence of retarders on PCE dispersion. Furthermore, the delay of the hydration by retarder can also contribute to the dispersion of the PCE in the paste, because the retarder can noticeably reduce the consumption of free water and polymer.

In this study, sodium gluconate and sodium citrate was used as retarders, and the effect of PCE and retarder addition on gypsum paste was examined by fluidity, setting time, and hydration process. The mechanism of this influence was revealed from the measurements of adsorption behavior and conductivity. Such results were expected to benefit the design of the dispersants in gypsum pastes.

2. Materials

2.1. Gypsum

Alpha hemihydrate [α -HH] was used in this study. The material was examined with XRF, XRD and SEM, and the results are shown in Table and Figs. 1 and 2. As shown by XRD pattern [Fig. 1] the main phase is gypsum hemihydrate with low content of soluble anhydrite [γ -CaSO₄].



Rys. 1. Dyfraktogram półwodnego gipsu α

Fig. 1. XRD pattern of α -HH

2.2. Polycarboxylate superplasticizer

A commercially available polycarboxylate superplasticizer [PCE] was used in this study, and the molecular structure and basic performance of PCE are shown in Fig. 3 and Table 2.

substancją stałą. Strukturę cząsteczek tych związków pokazano na rysunku 4.

3. Metody badań

3.1. Konsystencja i potencjał dzeta zaczynu gipsowego

Stosunek woda/gips zaczynów był stały = 0,34. Dodatek superplastyfikatora PA wynosił 0,25% w stosunku do masy gipsu, a opóźniaczy [GS lub CS] 1,0% w stosunku do masy gipsu; zostały one wcześniej rozpuszczone w wodzie. Konsystencję zaczynu mierzono za pomocą walca – średnica wewnętrzna 50 mm, wysokość 100 mm, zgodnie z Chińską normą GB/T17669, 4-1999. Po 50 sekundach od napełnienia walca zaczynem unoszono go pionowo i dokonywano pomiaru dwóch prostopadłych do siebie średnic rozlewu zaczynu. Każdy pomiar powtarzano dwukrotnie, a jako wartość końcową przyjmowano średnią z dwóch pomiarów. Badania prowadzono w temperaturze 20 °C.

Dodatkowo dokonano pomiaru potencjału dzeta za pomocą aparatu ultradźwiękowego DT310, Dispersion Technology, USA.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI POLIKARBOKSYLANU

BASIC PERFORMANCE OF PCE

Na ₂ SO ₄ %	Cl ⁻ , %	Alkali content, %	Water reducing ratio, %	pH, -	Solid content, %
2.3	0.03	3.75	30.1	7.1	40

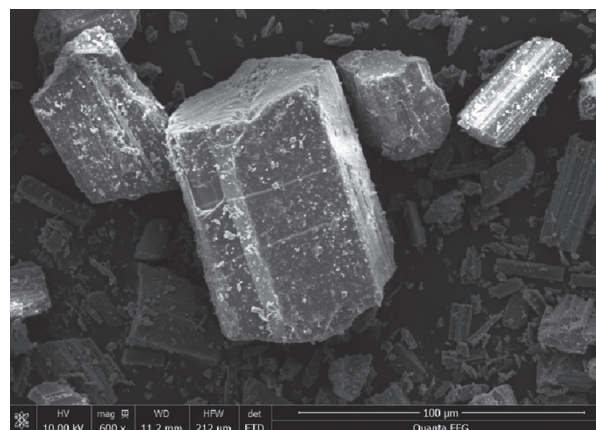
3.2. Czas wiązania

Zaczyny gipsowe z dodatkiem glukonianu lub cytrynianu sodu przygotowano zgodnie z metodą przedstawioną w rozdziale 3.1. Czas wiązania badano zgodnie z chińską normą GB/T 17669, 4-1999. Walec wypełniano zaczynem gipsowym, a następnie za pomocą stalowej igły oznaczono czas wiązania. Pomiar powtarzano co 30 sekund.

3.3. Adsorpcja

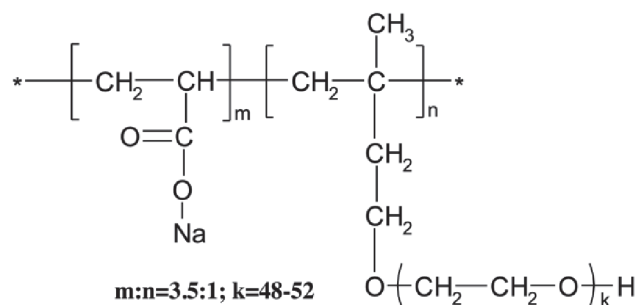
W przygotowanych uprzednio roztworach PA, GS i CS oznaczono zawartość całkowitego węgla organicznego [TOC] za pomocą Liquid TOC II, Elementar, Niemcy. Wyniki pokazano na rysunku 5. Zależność liniowa o dużej korelacji pomiędzy zawartością pierwiastka a stężeniem roztworu wykazuje, że stężenie badanych substancji w roztworach można określać za pomocą TOC.

Badano ilość zaadsorbowanej domieszki [PA, GS i CS] przez zawiesinę gipsową. Przygotowano odpowiednie roztwory domieszek, po czym do 100 g roztworu dodawano po 5 g gipsu i mieszano przez 5 minut. Następnie mieszaninę odwirowywano za pomocą wirówki TDL-80-2B z prędkością obrotową 3000 min⁻¹ przez 5 minut. W klarownej cieczy znad osadu oznaczano zawartość TOC.



Rys. 2. Morfologia gipsu półwodnego α

Fig. 2. SEM image of α-HH

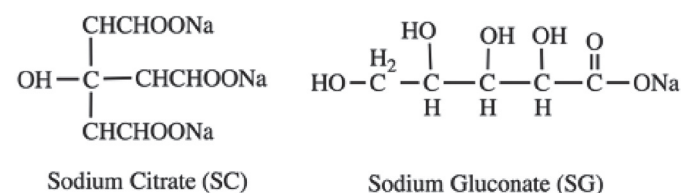


Rys. 3. Struktura cząsteczki polikarboksyłanu

Fig. 3. Schematic diagram of molecular structure of PCE

2.3. Sodium gluconate and sodium citrate

The sodium gluconate and sodium citrate were used in this study. The 1.0 % solution was prepared in advance, and the dosage was recorded as solid content. The molecular structures are shown in Fig. 4.



Rys. 4. Struktura cząsteczek SG i SC

Fig. 4. The molecular structures of SG and SC

3. Test methods

3.1. Fluidity and zeta potential of gypsum paste

The constant water/gypsum ratio [w/g] of 0.34 by mass was used, and the admixtures, namely PCE-SG and PCE-SC system [PCE: 0.25wt%; SC/SG: 0-1.0 %], were dissolved in water in advance. Paste fluidity was measured with a cylinder [50 mm inner diameter and 100 mm height] in accordance with the GB/T 17669, 4-1999

W oparciu o wyniki przedstawione na rysunku 5 obliczano stężenie dodatków po adsorpcji [stężenie resztkowe]. Ilość zaadsorbowaną M w mg/g gipsu obliczono z zależności:

$$M = V (C_0 - C) / m$$

gdzie:

V – objętość roztworu, dm^3 ,

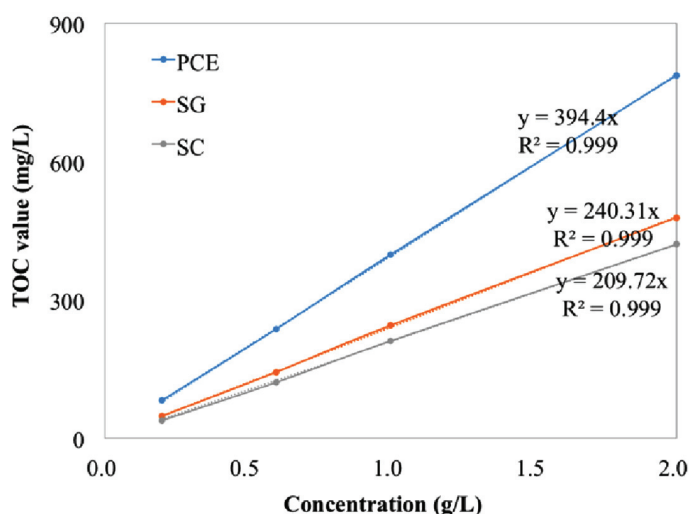
C_0 – początkowe stężenie PA przed adsorpcją, g/dm^3 ,

C – stężenie resztkowe po adsorpcji, g/cm^3 ,

m – masa gipsu, g.

Badano również adsorpcję w przypadku równoczesnego dodatku dwóch domieszek: PA+GS oraz PA+CS. Ponieważ wynik TOC jest całkowitą zawartością węgla w roztworze nie można bezpośrednio oznaczyć dokładnie zaadsorbowanych PA i GS lub CS. Wzajemny wpływ na adsorpcję można jednak obliczyć następująco: przygotowano roztwory PA+GS i PA+CS o stężeniach do $2,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ PA i maksymalnie do $1,0 \text{ g}/\text{dm}^3$ GS lub CS. Mieszano 1 g gipsu w 20 g roztworu i oznaczono zawartość TOC. Przy braku adsorpcji wymiennej PA z CS lub GS, zmierzone stężenia resztkowe dla mieszanin zawierających dwie domieszki powinny być równe sumie stężeń resztkowych dla zaczynów zawierających jedną domieszkę PA, GS lub CS. Suma ta została przedstawiona na wykresie obok wyników uzyskanych dla równocześnie dodanych dwóch domieszek. W przeciwnym przypadku PA i GS utrudniały by sobie nawzajem adsorpcję na powierzchni cząstek gipsu, co oznacza, że miała by miejsce wymienna adsorpcja tych dwóch domieszek.

Zaczyny z dodatkiem 1,0 g PA, GS lub CS, przygotowane w taki sam sposób jak poprzednio, przesączono po upływie 30 minut. Stałą pozostałość wysuszono pod próżnią, a następnie rozdrobiono do wielkości ziaren mniejszych od $63 \mu\text{m}$. Tak przygotowaną próbkę badano za pomocą rentgenowskiego spektrometru fotoelektronów Escalab250Xi, Thermo Fisher Scientific, USA. Rozdzielczość energii wynosiła 0,10 eV. Zmierzone różnice energii wiązania Ca2p mogą wskazywać na powstawanie nowych rodza-



Rys. 5. Korelacja stężenia węgla organicznego z zawartością PCE, SC i SG w roztworze

Fig. 5. Correlation between PCE, CS and SG content and the organic carbon concentration in solution

Chinese standard. About 50 s after the paste was poured into the cylinder, the cylinder was lifted vertically and the average diameter in two vertical directions was the fluidity value. Each test was repeated twice and the average value was considered as the final result. All the operations were carried out at $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Additionally, the zeta potential of the paste was also measured with the ultrasonic instrument DT310, Dispersion Technology, USA.

3.2. Setting time

The gypsum paste with addition of SG or SC [0-1.0%] was likewise prepared according to the procedures shown in section 3.1. Then, the setting time was examined in accordance with the GB/T 17669, 4-1999 Chinese standard. The mold was fully filled with the paste. Then, the steel needle was used to evaluate the setting time. The measurements were repeated every 30 s.

3.3. Adsorption behavior

PCE, SG, and SC solutions [0-2.0 g/dm^3] were prepared in advance. The carbon content was examined with total organic carbon analyzer Liquid TOC II, Elementar, Germany. The results are shown in Fig. 5. A good linear relationship of TOC and concentration of solution can be found, indicating that the concentration of admixtures in solutions could be obtained with TOC.

Adsorption amount of PCE, SG and SC in gypsum suspension was tested. The solutions [0-2.5 g/dm^3] were prepared and 5.0 g gypsum was then added to 100.0 g of solution and mixed for 5 min. The mixture was poured into centrifuge tube and centrifuged by TDL-80-2B centrifuge at a rotation speed of 3000 min^{-1} for 5 min. The upper supernatant liquid was measured with TOC. Based on the results shown in Fig. 5, the concentration in upper supernatant liquid after adsorption, namely the residual concentration, could be obtained. The adsorption amount G mg/g of gypsum could be calculated as follows:

$$G = V (C_0 - C) / m$$

where:

C_0 is the initial concentration [g/dm^3] of PCE before adsorption;

C is the residual concentration [g/dm^3] after adsorption;

V is volume of the solution [dm^3],

m is the mass of the gypsum [g].

Furthermore, adsorption of binary system [PCE-SG and PCE-SC] was discussed. Because the result of TOC is the total carbon content in solution, it is impossible to directly obtain the accurate amount of PCE or SG and SC in binary system. However, the mutual influence on adsorption can be speculated as follows:

The PCE-SG or PCE-SC solutions [0-2.5 g/L PCE and 1.0 g/L SG or SC] were prepared in advance. 1.0 g of gypsum and 20 g of the solution were then mixed together and processed with the same steps as above. The carbon content in upper supernatant was directly measured by TOC, and the result was marked as measured result. If there is no competitive adsorption between SG

jów wiązań wapnia, prawdopodobnie wynikających z chemisorpcji lub nowych związków wapnia. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń dodano dodatkowy pik dla dopasowania zmierzonej krzywej, przy czym względną zawartość wapnia w tych dwóch związkach można obliczyć na podstawie względnych powierzchni pików.

3.4. Hydratacja

Hydratację zaczynu gipsowego można badać na podstawie zmian przewodności. Zwiększanie się przewodności wskazuje na rozpuszczanie substratów, a zmniejszanie na wytrącanie się hydratów. Przewodność zaczynów badano za pomocą miernika przewodności elektrycznej Sven Compact S230, Mettler, Toledo, Szwajcaria. Przygotowano roztwory GS i CS o odpowiednich stężeniach [0,5 g/dm³, 1,0 g/dm³ i 2,0 g/dm³]. Następnie do 100 g roztworu wprowadzono elektrodę, roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego [350 obrotów min⁻¹], a przewodność oznaczał miernik. Po 30 sekundach dodawano 5 g gipsu. Wyniki były rejestrowane automatycznie co trzy sekundy. Odejmovano początkową przewodność spowodowaną przez domieszki.

3.5. Interakcje badanych domieszek z roztworem gipsu

Przygotowano roztwory o następujących stężeniach: PA 10,0 g/dm³; SG 1,0 g/dm³; SC 1,0 g/dm³ i roztwór CaSO₄ [RG] 2,0 g/dm³. Przewodność roztworów tych domieszek mierzono przy wzrastającym dodatku roztworu RG, za pomocą miernika. Próbką odniesienia była woda dejonizowana. Różnica przewodności może wskazywać na reakcje poszczególnych domieszek z jonami wapnia i siarczanowymi.

3.6. Produkty hydratacji

Przygotowano zaczyny gipsowe z dodatkiem 0,10% GS lub CS w stosunku do masy gipsu przy stosunku woda/gips równym 0,34. Domieszki rozpuszczano wcześniej w wodzie, a następnie zmieszano z gipsem. próbki dojrzewały przez 30 minut w powietrzu w temperaturze 20°C i wilgotności względnej przekraczającej 90%. Pokruszono je i zanurzone w etanolu w celu zatrzymania hydratacji. Następnie suszono pod próżnią, po czym rozdrobniono do wielkości ziaren mniejszych od 63 μm. Proszek badano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D/Max-RB z promieniowaniem Cu K_α przy 40 mA i 40 kV. Szybkość wzrostu kąta wynosiła 4°/min, a krok 0,02° w zakresie od 5° do 70°. Sproszkowany zaczyn badano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego QUANTA FEG 450, FEI Co., USA, z mikroanalizatorem rentgenowskim.

4. Wyniki i ich omówienie

4.1. Konsystencja

Zaczyn gipsowy upłynniono domieszką PA w ilości 0,25% masy gipsu, a następnie dodawano różne ilości opóźniaczy GS i CS. Ciekłość zaczynów badano metodą rozplywu, a wyniki przedstawiono

and PCE, these measured results should be almost approximate to the summation of the carbon content in the upper supernatant of the single system of PCE and SG or SC at the same dosage and these results were marked as the supposed results. Otherwise, PCE and SG would hinder each other from adsorbing onto the surface of the gypsum particles, which means that the competitive adsorption between these two admixtures would take place.

Additionally, the suspensions with addition of 1.0 g/dm³ of PCE, SG and SC respectively, were prepared with the same manner as above, and filtered after being stored for 30 min. The solid was then dried in vacuum, and grinded by hand. In order to further evaluate the adsorption, the grinded samples with particle size smaller than 63 μm was measured with X-ray photoelectron spectrometer Escalab 250Xi, Thermo Fisher Scientific, USA. The energy resolution was 0.10 eV. Obvious difference in binding energy of Ca2p could imply the formation of new types of the calcium bond, possibly resulting from chemisorption or new types of calcium-based compound. For further confirmation, an extra peak was added to fit the observed curve, and relative content of calcium in these two compounds can be calculated based on the relative areas of the peaks.

3.4. Hydration of gypsum

Hydration of gypsum in suspension can be followed by slurry conductivity. The increase stage of conductivity indicates the grow of the ions concentration in solution and the decline stage reflects the precipitation of hydrates. The conductivity was carried out with an electrical conductivity-meter Seven Compact S230, Mettler Toledo, Switzerland. SG and SC solutions containing 0.50 g/dm³, 1.0 g/dm³, and 2.0 g/dm³, respectively were prepared in advance. Then, an electrode was inserted into the solution [100.0 g] which was being stirred by a magnetic stirrer at 350 min⁻¹, and the conductivity value could be directly measured. After 30 seconds, 5.0 g of gypsum was added into 100.0 g of each of the solutions. The data was recorded automatically once every three seconds. The initial conductivity caused by the admixtures was deducted.

3.5. Interaction between admixtures and gypsum in solution

PCE solution [10.0 g/dm³], SG solution [1.0 g/dm³], SC solution [1.0 g/dm³], and CaSO₄ solution [CS, 2.0 g/dm³] was prepared in advance. The conductivity of admixtures solutions [100.0 g] was measured with the increasing addition of CS solution using the electrical conductivity meter. Compared with the reference i.e. deionized water, the difference in conductivity can indicate the reaction between these admixtures and CS.

3.6. The hydrates formed

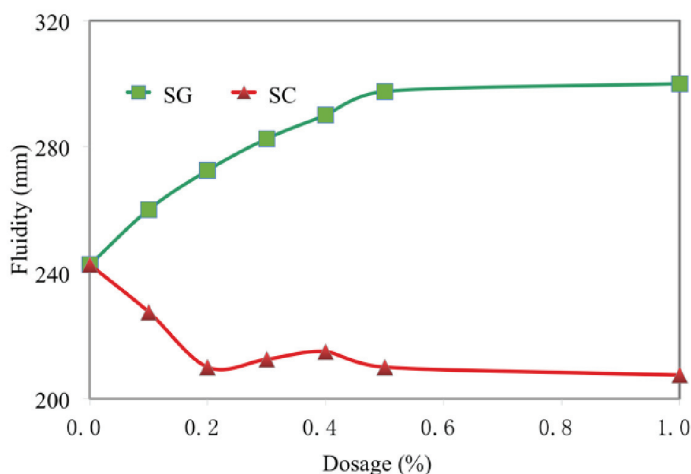
Gypsum pastes with 0.10% of SG or SC by mass of gypsum were prepared with a water/gypsum ratio of 0.34. The admixtures were dissolved in water in advance, and then the solution was mixed with the gypsum. The samples were cured for 30 min at 20°C and relative humidity higher than 90%. Then they were broken into small

na rysunku 6. GS zwiększa dyspersję PA w zaczynie gipsowym, natomiast CS ją zmniejsza. Wpływ ten można wyjaśnić następująco: PA ulega adsorpcji na powierzchni ziaren gipsu i powoduje odpychanie elektrostatyczne z równoczesnym efektem sterycznym, co zmniejsza lepkość plastyczną zaczynu. Natomiast cząsteczki PA, które nie uległy adsorpcji nie mogą poprawiać konsystencji zaczynu (17, 22-24). Na tej podstawie można wnioskować, że GS i CS najprawdopodobniej zmniejszają adsorpcję PA, wpływając w ten sposób na zdolność PA do dyspersji ziaren gipsu. Podobnie w zaczynie cementowym te opóźniacze mogą utrudniać adsorpcję PA co jest określane jako adsorpcja wymienna. Początkowo zmniejsza to dyspersję ziaren cementu, jednak w większości przypadków może poprawiać utrzymywanie stałej konsystencji przez dłuższy okres (5). Ponadto działanie opóźniające może również mieć wpływ na zmianę płynności zaczynu poprzez zmniejszenie ilości zużywanej do hydratacji wody oraz umożliwić obniżenie dodatku PA. Jak podają dane literaturowe, opóźnienie wiązania jest ściśle związane z adsorpcją opóźniacza (25-26). Cząsteczka opóźniacza zaadsorbowana na powierzchni cząstki gipsu może utrudniać dostęp wody, opóźniając w ten sposób hydratację. W związku z tym należy również uwzględnić adsorpcję GS i CS w przypadku zaczynu gipsowego.

W oparciu o te rozważania można stwierdzić, że konsystencja zaczynu gipsowego z domieszką PA będzie związana z jego adsorpcją, a także opóźniacza. Zauważono, że najprawdopodobniej nastąpił wzajemny wpływ domieszek na ich adsorpcję, na co wskazują wyniki przedstawione na rysunku 6, które omówimy w punkcie 4.2.

4.2. Czynniki kształtujące adsorpcję

Adsorpcję PA, GS i CS oznaczano za pomocą TOC, a wyniki pokazano na rysunku 7. Wraz ze wzrostem stężenia, ilość zaadsorbowanych cząsteczek wzrasta. Natomiast ilość zaadsorbowanych cząsteczek maleje w kolejności PA > CS > GS, a więc zdolność do adsorpcji również maleje w tej kolejności.



Rys. 6. Wpływ SG i SC na konsystencję zaczynu gipsowego z dodatkiem PA

Fig. 6. Effect of SG and SC on fluidity of gypsum paste plasticized by PCE

pieces and immersed in ethanol to stop hydration. Then they were dried under vacuum before being ground into powder which pass 63 μm sieve. The powder was examined with X-ray Diffractometer [XRD, D/Max-RB] using CuK α radiation at 40 mA and 40 kV. The test rate was 4 $^{\circ}/\text{min}$ and a step was 0.02 $^{\circ}$ within the range from 5 $^{\circ}$ to 70 $^{\circ}$. Small pieces were also examined with Field Emission Scanning Electron Microscope [FE-SEM], using QUANTA FEG 450 microscope, FEI Co., USA.

4. Results and discussion

4.1. Fluidity

The fluidity of gypsum paste with the addition of 0.25% PCE by mass of gypsum, with different dosages of SC or SG was measured with mini slump, and the results are shown in Fig. 6. Results indicate that SG increase the dispersion capacity of PCE in the gypsum paste, and SC reduce it. The reason for this difference can be revealed as follows: PCE can exert the steric hindrance as dispersion force after adsorption on the surface of gypsum particles, and this means that these gypsum grains on which PCE molecules do not adsorb, cannot be dispersed (17, 22-24). Based on this theory, it can be deduced that the presence of SG and SC most likely perturbs the adsorption of PCE, thereby affecting the dispersion. Similarly in the cement suspension, those retarders can hinder the adsorption of PCE and reduce the initial dispersion ability, but in most cases, they can improve the dispersion retention (5). This is referred to as competitive adsorption.

Furthermore, the retarding effect can also contribute to the fluidity of the paste via reducing the consumption amount of free water and PCE. As reported in the literature, the retarding effect is closely related to the adsorption of retarder [25-26]. Retarder molecules adsorbed on the surface of gypsum particles can form a layer and isolate gypsum particles from water, thereby delaying the hydration. Consequently, the adsorption of SC and SG in gypsum suspension should also be considered.

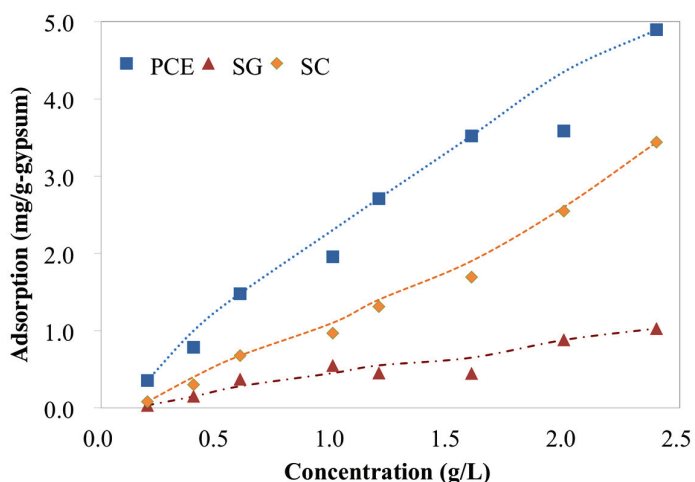
Based on discussion above, the fluidity of the gypsum paste plasticized by PCE should be associated with adsorption of PCE and retarder on gypsum grains. It is noticed that the mutual influence on adsorption would most likely happen, which is inferred responsible for the different results shown in Fig. 6, which would be discussed in the following text.

4.2. Adsorption behavior

Adsorbed amount

Adsorption of PCE, SG, and SC was assessed with TOC, and the results are shown in Fig. 7. With the increasing addition, adsorption of all admixtures is also increasing. Comparatively, the adsorption is declining in the order: PCE > SC > SG. This indicates that the adsorption ability is also declining in this order.

The adsorption can also be assessed from the change of zeta potential (27-29). The adsorbed polymers with negative charge



Rys. 7. Adsorpcja PA, SG i SC na ziarnach α-HH

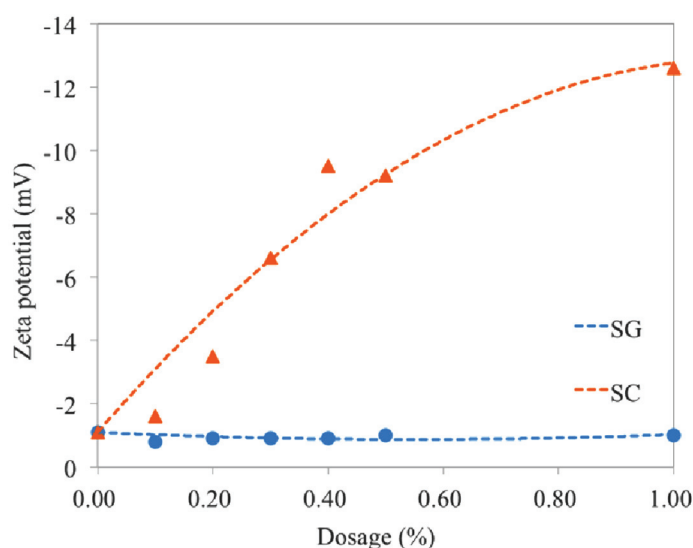
Fig. 7. Adsorption of PCE, SG, and SC on α-HH

Adsorpcję można także oceniać na podstawie zmian potencjału dzeta (27-29). Zaadsorbowane cząsteczki domieszek nadając ziarnom spoiwa ładunek ujemny mogą zwiększać potencjał dzeta. Aby dodatkowo określić różnicę w zdolności do adsorpcji opóźniaczy GS i CS oznaczono potencjał dzeta w tych zaczynach, a wyniki przedstawiono na rysunku 8. Można stwierdzić, że CS znacznie zwiększył potencjał dzeta, podczas gdy GS prawie nie wykazuje takiego wpływu. Wynik ten dowodzi, że GS i CS różnią się zdolnością adsorpcji: adsorpcja CS jest znacznie większa niż adsorpcja GS, co jest zgodne z wynikami przedstawionymi na rysunku 7.

Oddziaływanie domieszek na powierzchniowe jony Ca^{2+} zbadano za pomocą spektroskopii fotoelektronów, a wyniki przedstawiono na rysunku 9 i w tabelicy 3. Dane zawarte w tabelicy 3 dowodzą, że w porównaniu do gipsu bez domieszek, PA, GS lub CS mogą zmieniać energię wiązania Ca^{2+} z siecią przestrzenną. Wskazuje to na chemisorpcję tych domieszek w zaczynie gipsowym, głównie z powodu powstawania wiązań jonów Ca^{2+} z grupami karboksylanowymi. Co więcej stosunek wapnia w mieszaninie gips – domieszka, który odzwierciedla względną ilość utworzonych wiązań, jest bardzo różny. Stosunek ten w mieszaninie „gips + PA” wynosi 68%, a „gips + CS” 70%, co jest znacznie większe niż w przypadku „gips + GS”. Wynik ten wykazuje, że zdolność do tworzenia kompleksów chelatowych z jonami wapnia przez CS i PA jest znacznie większa niż w przypadku GS, co powoduje większą zdolność do adsorpcji CS i PA w porównaniu z GS, potwierdzają to uzyskane wyniki.

4.3. Oddziaływanie grup karboksylowych na jony Ca^{2+}

Zbadano przewodnictwo roztworów zawierających PA i CS, a wyniki przedstawiono na rysunku 10. Na przedstawionym wykresie można zauważyć, że przy zwiększającym się dodatku roztworu CS, przewodność roztworów zwiększa się przede wszystkim ze wzrostem stężeń jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Przewodność roztworu CS jest większa od CS + PA, co wskazuje na reakcję jonów wapnia z grupami karboksylowymi superplastyfikatora. Ponadto, jak pokazano na rysunku 11 przebieg krzywych przewodności roztworów opóźniaczy GS i CS ma zupełnie inny kształt w porównaniu



Rys. 8. Potencjał dzeta ziaren zaczynu gipsowego z różnym dodatkiem SG i SC

Fig. 8. Zeta potential of gypsum paste particles with different dosage of SG / SC

can increase the zeta potential of liquid phase in gypsum paste. To further confirm relative adsorption ability of SG and SC, the zeta potential was tested, and the results are shown in Fig. 8. It can be seen that SC can significantly increase the zeta potential, while SG has almost no effect. This result indicates that the difference in adsorption between SG and SC: the adsorption amount of SC should be much stronger than SG, in agreement with the results shown in Fig. 7.

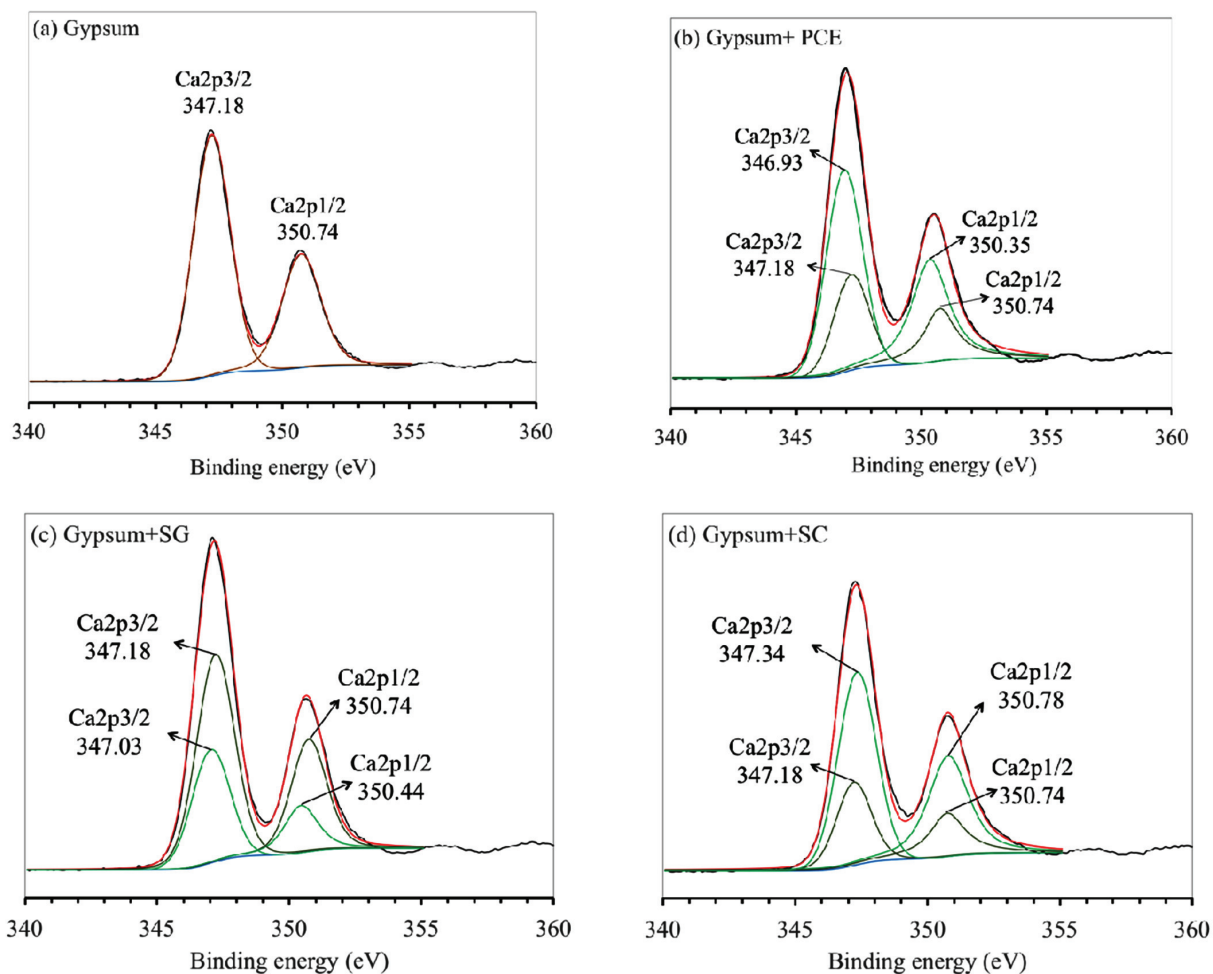
The reaction between the surficial Ca^{2+} and the admixtures was further characterized with XPS, and the results are shown in Fig. 9 and Table 3.

As shown in Table 3, it can be seen clearly that in comparison with the blank gypsum, PCE, SG and SC can make obvious shift in binding energy of Ca2p. This indicates the chemisorption of these additives in gypsum suspension, mainly because of the Ca^{2+} ions reaction with carboxyl groups (30). Furthermore, calcium ratio of gypsum/complex, which reflects the relative content of complex formed, is very different. That ratio in “gypsum + PCE” is about 68%, and that for “gypsum + SC” is 70%, which is much greater than that of “gypsum + SG”. This result indicates that the chelate complex formation ability of SC and PCE is much stronger than that of SG, resulting in stronger adsorption ability of SC/PCE than that of SG, in accordance with the adsorption results.

Based on adsorption, zeta potential, and chelate complex of calcium results, one conclusion can be made that adsorption of SC is much greater than of SG in gypsum suspension.

4.3. Chelate complexes of carboxyl groups with Ca^{2+}

The interaction of PCE with CS was characterized by conductivity, and the results are shown in Fig. 10. The curves in this figure are showing that with the increasing addition of CS, the conductivity



Rys. 9. Widma fotoelektronów jonów Ca^{2+} gipsu bez domieszek [a], z PA [b], z SG [c], z SC [d]

Fig. 9. Photoelectron spectra of Ca^{2+} from gypsum without additives [a], with PCE [b], with SG [c], with SC [d]

z próbką wzorcową [woda dejonizowana]. Ten wynik wykazuje prawdopodobnie na powstawanie kompleksów chelatowych grup karboksylowych z jonami wapnia w przypadku GS i CS oraz PA. Przewodność roztworu CS na początku zmniejsza się, a następnie zwiększa, podczas gdy w przypadku GS tylko się zwiększa. Dowodzi to, że zdolność do powstawania wiązań CS z Ca^{2+} jest znacznie większa niż GS. Jak opisano w pracach (31-34), powstawanie wiązań z centrami aktywnymi obsadzonymi przez Ca^{2+} jest jedną z przyczyn adsorpcji i na tej podstawie można wnioskować, że zdolność adsorpcji CS powinna być znacznie większa niż GS w zaczynie gipsowym, co jest zgodne z wynikami adsorpcji.

of the reference solution as well as those with PCE are increasing, mainly due to the increase of ions Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentration in CS solution. It is noticed that the conductivity of reference solution is increased quicker, indicating the higher ions concentration. This result implies that the interaction of PCE with CS took place.

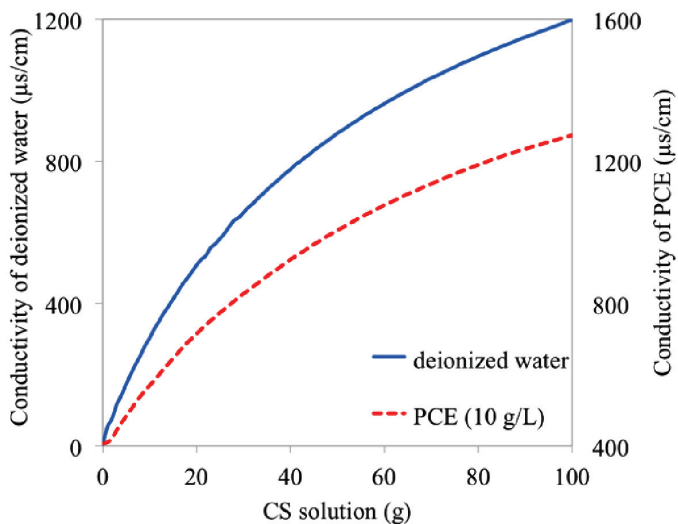
Furthermore, as shown in Fig. 11, in comparison with reference solution, a quite different change tendency of conductivity can be found in SC and SG solutions. This result indicates the interaction of SG or SC with CS, which is probably related to chelate complexes formation of carboxyl groups with Ca^{2+} . The conductivity of

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI ANALIZY WIDMA FOTOELEKTRONÓW

RESULTS OF THE ANALYSIS OF XPS

	Binding energy (eV)				Calcium ratio of gypsum/complex	
	Gypsum		Complex		Gypsum	Complexes
	Ca2p _{1/2}	Ca2p _{3/2}	Ca2p _{1/2}	Ca2p _{3/2}		
Gypsum	350.74	347.18			100%	
Gypsum + PCE	350.74	347.18	350.35	346.93	32%	68%
Gypsum + SG	350.74	347.18	350.44	347.03	67%	33%
Gypsum + SC	350.74	347.18	350.78	347.34	30%	70%



Rys. 10. Wpływ interakcji jonów Ca^{2+} z PA na przewodność roztworów.

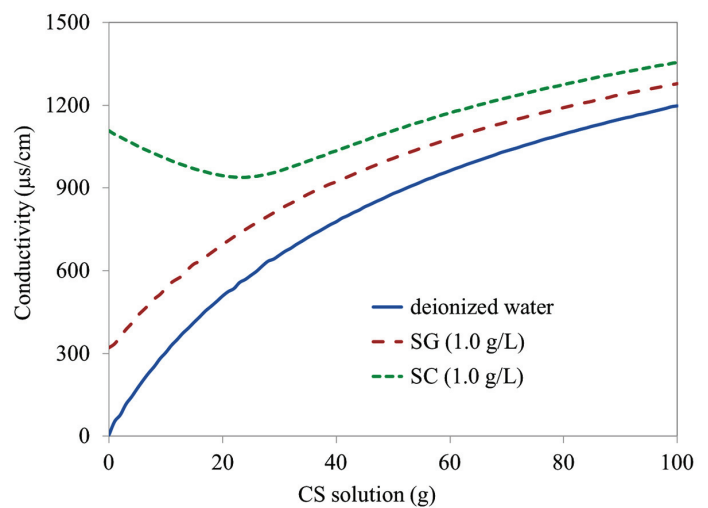
Fig. 10. The influence of the interaction of Ca^{2+} with PCE on solution conductivity

4.4. Interakcje PA z GS i z CS

W przypadku równoczesnego dodatku plastyfikatora i opóźniacza, jak podano w pracach (35-37), ilość centrów aktywnych na powierzchni gipsu, dostępna dla adsorpcji jest od samego początku bardzo mała. Centra, na których uległy adsorpcji cząsteczki opóźniacza nie są już dostępne dla PA, a te zajęte przez cząsteczki plastyfikatora nie są dostępne dla opóźniacza. W tej sytuacji najbardziej prawdopodobna jest adsorpcja wymienna. W celu potwierdzenia tego przypuszczenia zbadano interakcje plastyfikatora i opóźniaczy. Analizowano stężenie resztkowe węgla organicznego w przypadkach PA + GS lub PA+CS, po adsorpcji. Gdyby zjawisko adsorpcji wymiennej nie występowało, wartość TOC byłaby zbliżona do sumy stężeń resztkowych z pojedynczą domieszką PA oraz GS lub CS, obliczoną na podstawie wyników z rysunku 7. W przeciwnym razie zjawisko adsorpcji wymiennej występuje. Jak pokazano na rysunku 13 różnica pomiędzy zmierzonymi wynikami i oczekiwanymi jest wyraźna, a zwiększenie dodatku domieszki może ją jeszcze zwiększyć. Wyniki te wykazują, że adsorpcja PA może być zakłócona przez GS lub CS, co wskazuje na adsorpcję wymienną tych domieszek. Potwierdzono, że opóźniacz dodany do zaczynu równocześnie z PA może zakłócać adsorpcję superplastyfikatora, wpływając tym samym na jego zdolność do upłynniania zaczynu.

4.5. Proces hydratacji

Działanie opóźniające GS i CS badano mierząc przewodność i czasy wiązania, a ponadto oznaczono powstałe hydraty w celu weryfikacji uzyskanych wyników. Jak wiadomo rozpuszczanie gipsu półwodnego jest pierwszym etapem w procesie hydratacji. Po osiągnięciu nasycenia roztworu następuje wytrącanie hydratów. Wzrost przewodności wskazuje na rozpuszczanie się półwodzianu, a więc przechodzenie jonów do roztworu, a spadek przewodności na wytrącanie się hydratów (12). Jak pokazano na rysunku 14a przy zwiększającym się dodatku SG nie zauważono prawie żad-



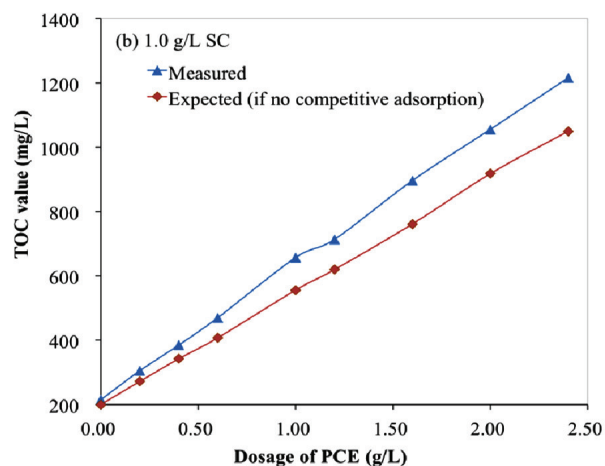
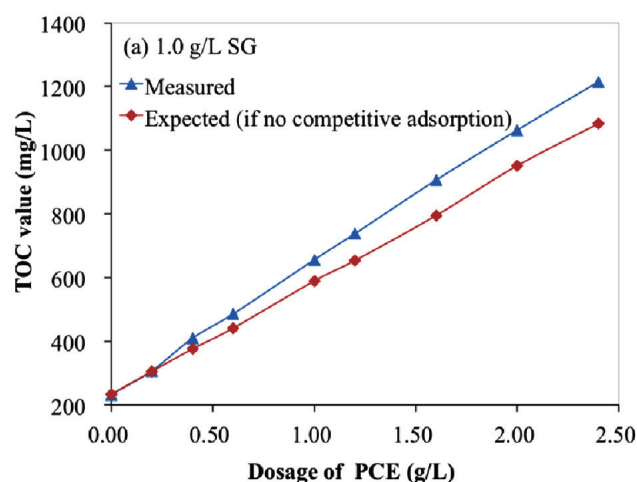
Rys. 11. Wpływ interakcji jonów Ca^{2+} z opóźniaczami na przewodność roztworów gipsu

Fig. 11. The influence of the interaction of Ca^{2+} with SG or SC on gypsum solution conductivity

CS solution with SG addition is even decreasing at the beginning and then is increasing, while that for SG is increasing in whole CS concentration range. This demonstrates that the interaction ability of SC with Ca^{2+} is much more developed than that of SG. As reported, the interaction with surficial Ca^{2+} is one of the reasons for adsorption (31-34), and based on this, it can be inferred that adsorption ability of SC should be much higher than that of SG in gypsum suspension, which is in agreement with the adsorption results.

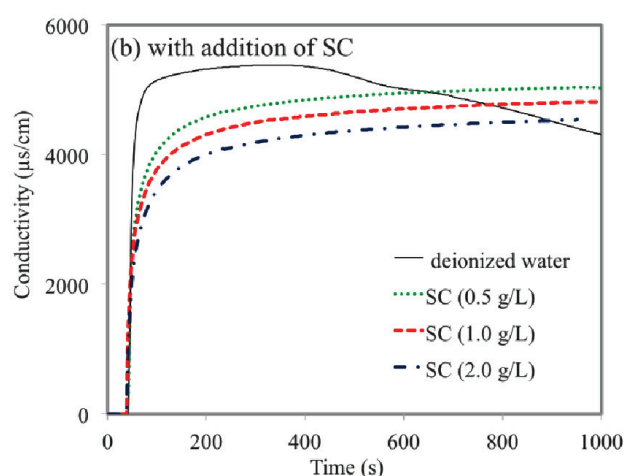
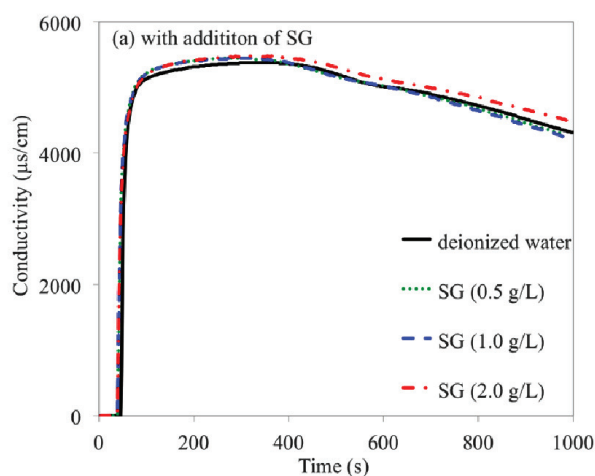
4.4. Interaction between PCE and SG or SC

In PCE + SG and PCE + SC system, as reported in the literature, the number of active sites on the surface of gypsum available for adsorption is very limited at the very beginning. The sites occupied by retarder molecules are not available for PCE, and those sites in which the PCE molecules have been adsorbed cannot be occupied by retarder. In this case, the competitive adsorption most likely should happen [35-37]. In order to verify this hypothesis the mutual influence on adsorption was investigated. The TOC value in upper supernatant liquid over gypsum of PCE + SG or PCE + SC systems after adsorption was examined. This was recorded as the measured result. If no competitive adsorption takes place, this value would be approximately the sum of the single system of PCE and SG or SC, for the same addition. It can be calculated based on the results shown in Fig. 7, and recorded as expected results; otherwise, the competitive adsorption should happen. As shown in Fig. 13, the gap between measured results and expected results can be seen clearly, and increase of admixtures addition can further increase this gap. This result indicates that the adsorption of PCE can be perturbed by SG and SC, implying the competitive adsorption of PCE with SG or SC. It is confirmed that the addition of SG or SC to the gypsum paste containing PCE can obviously perturb the adsorption of PCE, thereby affecting the dispersion caused by PCE.



Rys. 13. Adsorpcja wymienna Pa z SG i PA z SC

Fig. 13. Competitive adsorption of PCE with SG as well of PCE with SC



Rys. 14. Przewodność zaczynu gipsowego z dodatkiem opóźniaczy

Fig. 14. Conductivity of gypsum paste in the case of SG or SC addition

nej różnicy w przebiegach krzywych konduktometrycznych, co wskazuje, że dodanie GS nie wpływa na rozpuszczanie się gipsu półwodnego. W przypadku dodatku CS występują duże różnice pomiędzy krzywymi: wzorcową a z dodatkiem CS. CS opóźnia rozpuszczanie gipsu, co powoduje spowolnienie procesu hydratacji. Jak wykazano doświadczalnie opóźniający wpływ CS jest znacznie większy niż GS.

Zbadano również wpływ GS i CS na czas wiązania gipsu. Wyniki pokazano na rysunku 15. Następuje minimalne opóźnienie czasu wiązania przez GS, a bardzo duże w przypadku CS. A więc opóźniający efekt CS jest znacznie większy niż w przypadku GS, co jest zbieżne z wynikami badania przewodności zawiesin.

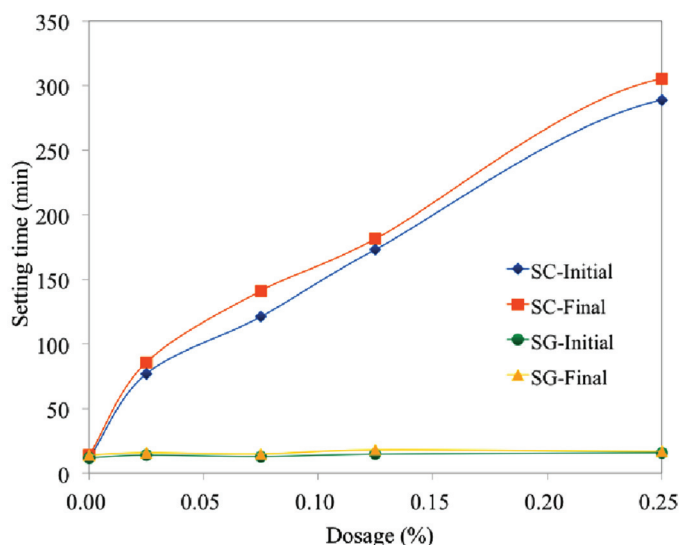
Skład fazowy oraz mikrostrukturę zaczynów gipsowych po 5 i 30 minutach hydratacji zbadano rentgenograficznie oraz za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyniki przedstawiono na rysunkach 16 i 17.

Na dyfraktogramie [rysunek 16] występują refleksy półwodnego i dwuwodnego gipsu. Zarówno GS jak i CS mogą zmniejszać inten-

4.5. Hydration process

Retarding effect of SG and SC was investigated on the base of the measurements of the conductivity and setting time as well as the analysis of hydration products was discussed to further verify the results.

It is well known that dissolution of hemihydrate in the liquid phase is the first step of hydration. After saturation is reached, the precipitation of gypsum takes place. The increase of conductivity indicates the dissolution of hemihydrate, and its decline reflects the formation of gypsum (12). As shown in Fig. 14(a), with the increasing addition of SG, almost no difference can be found, what indicates that addition of SG has no influence on the dissolution of hemihydrate. Important differences of conductivity can be found in curves plot shown in Fig. 14(b). SC hinder the dissolution of hemihydrate, implying the delay of its hydration. As discussed above, it can be deduced that the retarding effect of SC will be much stronger than SG.



Rys. 15. Wpływ SG/SC na czas wiązania zaczynu gipsowego

Fig. 15 Effect of SC/SG on setting time of the gypsum paste

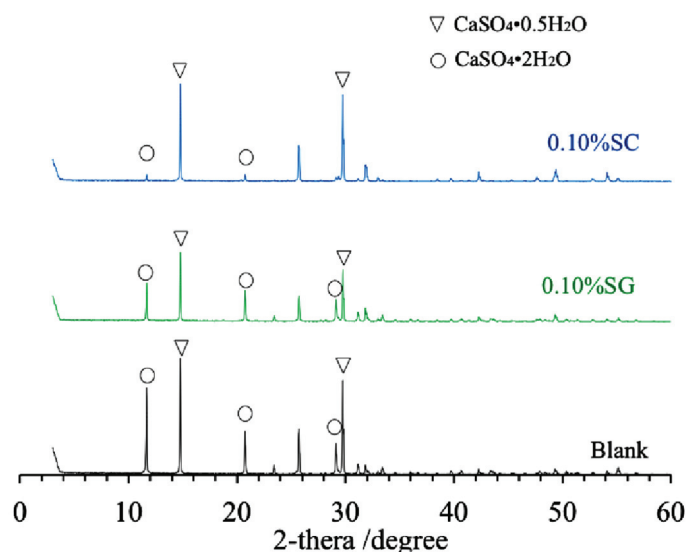
sywność refleksu gipsu dwuwodnego, co wskazuje na opóźnienie jego krystalizacji. Dowodzi to, że obie domieszki opóźniają hydratację półwodnego gipsu. CS znacznie zmniejsza intensywność refleksu gipsu dwuwodnego, co wskazuje na znacznie większy wpływ opóźniający CS niż w przypadku SG; jest to zgodne z wynikami badania czasu wiązania i przewodności.

Mikrostruktura zaczynu na rysunku 17a wskazuje na duży udział dobrze wykształconych kryształów gipsu oraz niewielką ilość drobnych krystalitów półwodzianu. Po dodaniu GS do zaczynu mikrostruktura jest bardzo podobna i składa się z gipsu oraz drobnych krystalitów półwodzianu, co pokazano na rysunku 17b. Dla porównania duża ilość półwodzianu z niewielką ilością gipsu jest widoczna na rysunku 17c, przedstawiającym zaczyn z dodatkiem CS. Wyniki te dowodzą, że CS znacznie opóźnia hydratację półwodnego gipsu co jest zgodne z danymi zawartymi w innych pracach (13, 38-39).

Na podstawie uzyskanych wyników można potwierdzić większy opóźniający wpływ CS w porównaniu z GS, czego główną przyczyną są różnice w adsorpcji. Domieszki organiczne adsorbując się na powierzchni ziaren gipsu mogą tworzyć barierę dla dostępu wody, tym samym utrudniając proces rozpuszczania gipsu.

4.6. Czynniki określające wpływ domieszek

Przeprowadzone badania pokazują różny wpływ opóźniaczy na upłynnianie zaczynu gipsowego przez superplastyfikator PA. GS zwiększa płynność, podczas gdy w przypadku CS jest odwrotnie. Zarówno GS jak i CS opóźniają hydratację. Z danych literaturowych wynika, że lepkość plastyczna zaczynu gipsowego z dodatkiem domieszek upłynniających i opóźniających, jest związana z dyspersją ziaren gipsu spowodowanej adsorpcją cząsteczek PA, jak również ze spowolnioną hydratacją wywołaną dodatkiem opóźniaczy. Ogólnie, większa ilość zaadsorbowanego PA na powierzchni cząstek gipsu prowadzi do lepszej dyspersji cząstek gipsu, a co za tym idzie



Rys.16. Rentgenogramy zaczynu gipsowego z dodatkiem SG i SC po 5 min hydratacji

Fig. 16. XRD patterns of gypsum paste hydrated for 5 min with SG or SC addition

The effect of SG and SC on setting time of gypsum was also tested, and the results are shown in Fig. 15. It can be seen that almost no retarding effect of SG can be observed, but drastically different results are found for SC. These results are assessing to the conclusion that the retarding effect of SC is much stronger than of SG, in agreement with the results of conductivity.

The gypsum paste hydrated for 5 min and 30 min was examined with XRD and SEM, and the results are shown in Figs. 16 and 17.

As shown in Fig. 16, it can be seen that the peaks of hemihydrate and gypsum can be seen clearly, and both SG and SC are reducing the peak intensity of gypsum, indicating the delay of its formation. This result shows that these two admixtures can hinder the hydration of hemihydrate gypsum. SC is reducing the peak intensity of gypsum much more than SG, indicating that the retarding effect of SC is much stronger than that of SG, in agreement with the results of setting time and conductivity.

As shown in Fig. 17(a), the hydrate are formed, and only the little hemihydrate gypsum can be found. With addition of SG, the gypsum can also be seen, with a little hemihydrate content, indicating that SG is only slightly hinder the hydration of hemihydrate, as shown in Fig. 17(b). By contrast, a large content of hemihydrate can be seen noticeably in Fig.17(c), with little gypsum crystals, and this result demonstrates that SC can effectively hinder the hydration of hemihydrate in agreement with the results shown in the literature (13, 38-39).

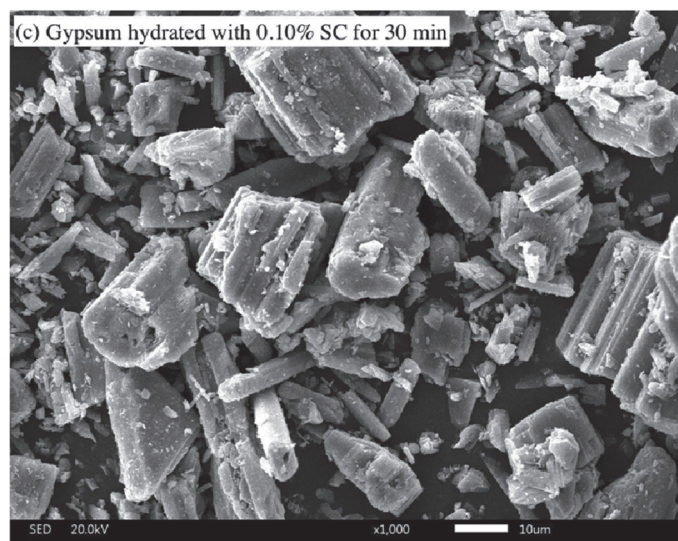
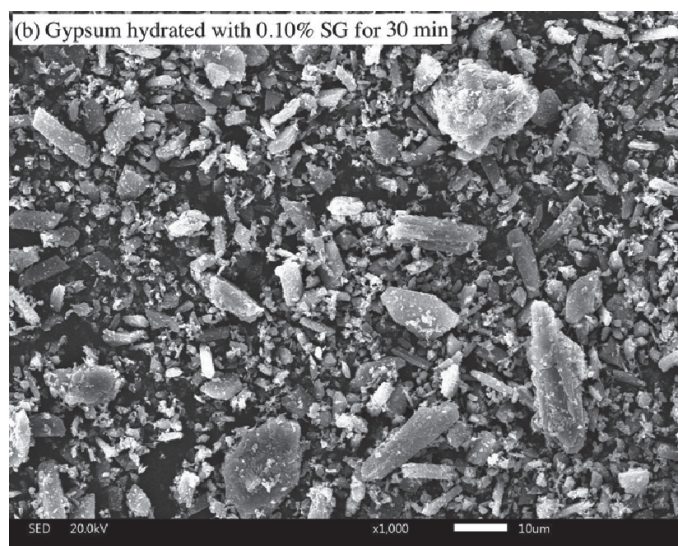
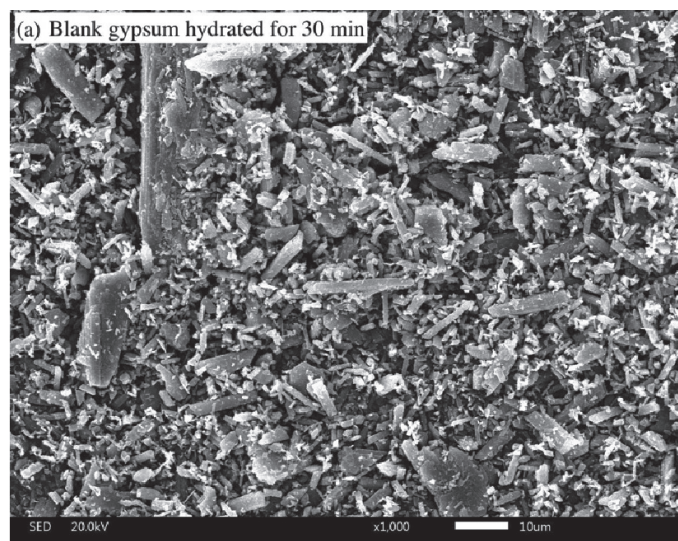
Based on the obtained results, stronger retarding effect of SC than SG can be confirmed, and the main reason is attributed to the difference in adsorption. The molecules of admixtures adsorbed on the surface of the gypsum particles can form a layer as a barrier to hinder the contact with water of hemihydrate gypsum and delaying its dissolution.

większej płynności zaczynu, podczas gdy działanie opóźniające powoduje mniejszą zawartość wody związanej oraz domieszki PA, zapewniając tym samym większą płynność. Jednakże adsorpcja PA może być zakłócona przez adsorpcję opóźniacza, która jest określana jako adsorpcja wymienna. W większości przypadków adsorpcja opóźniacza blokuje adsorpcję PA zmniejszając tym samym dyspersję zaczynu. Co więcej, wpływ opóźniacza na spowolnienie hydratacji, jest również związany z adsorpcją, która może tworzyć warstwę na powierzchni cząstek, tym samym utrudniając dostęp wody do cząstek gipsu. Na tej podstawie przyczyny odwrotnych wyników uzyskanych dla obu opóźniaczy można podsumować w następujący sposób: z jednej strony, ze względu na to, że możliwość powstawania kompleksów chelatowych, jak również zdolność do adsorpcji CS jest znacznie większa niż GS. Warstwa utworzona na powierzchni cząstek gipsu przez CS jest prawdopodobnie bardziej „uszczelniona” niż w przypadku GS, co powoduje większy wpływ opóźniający wiązanie gipsu. Oznacza to, w przypadku dodatku CS, mniejszą zawartość wody związanej, a także dobrą konsystencję przy mniejszym dodatku PA niż w przypadku GS. Stąd, można spodziewać się większej płynności zaczynu w przypadku równoczesnego dodatku PA + CS niż dla PA + GS. Z drugiej strony ze względu na adsorpcję wymienną PA z GS lub PA + CS adsorpcja PA jest mniejsza. Ze względu na lepszą zdolność adsorpcyjną CS w porównaniu z GS, CS będzie powodował większe zmniejszenie adsorpcji PA, w związku z adsorpcją wymienną w porównaniu do GS. Będzie to prowadzić do gorszej dyspersji ziaren gipsu, a więc do zmniejszenia konsystencji. Biorąc pod uwagę adsorpcję, zaczyn w przypadku równoczesnego dodatku PA + GS powinien mieć lepszą konsystencję niż zaczyn z dodatkiem PA + CS. Końcowy wpływ obu domieszek na konsystencję zależy od wpływu obu czynników. Jak widać, równoczesny dodatek PA + CS, pomimo większego efektu opóźniającego wiązanie, powoduje najprawdopodobniej znacznie większy wpływ na adsorpcję PA. A zatem dodatek PA + CS ma mniejszą zdolność dyspersyjną ziaren gipsu w zaczynie niż PA + GS. Powoduje to zmniejszenie rozplwyu zaczynów z dodatkiem CS. W przypadku równoczesnego dodatku PA i GS, pomimo mniejszego efektu opóźniającego wiązanie, wpływ adsorpcji obu domieszek jest najprawdopodobniej znacznie słabszy, powodując słabsze zmniejszenie adsorpcji PA. W tym przypadku nieznaczne działanie opóźniające GS przyczynia się do niewielkiego zwiększenia płynności.

5. Wnioski

1. Zarówno GS jak i CS ulegają adsorpcji na powierzchni ziaren gipsu; zdolność adsorpcyjna CS jest znacznie większa w porównaniu z GS, ze względu na większą zdolność do powstawania kompleksów chelatowych w przypadku CS. W przypadku równoczesnego dodatku PA i GS lub PA i CS ma miejsce adsorpcja obu tych domieszek.

2. GS i CS opóźniają hydratację gipsu, przy czym efekt opóźniający CS jest znacznie silniejszy, ze względu na większą zdolność adsorpcyjną tego ostatniego.



Rys. 17. Obrazy SEM zaczynów gipsowych z SG i SC – ostatnie zdjęcie
Fig. 17. SEM images of gypsum paste with SG and SC – the last picture

4.6. Mechanism

The different effect on fluidity of gypsum paste plasticized by PCE has been confirmed: SG can increase the fluidity while the oppo-

3. SG zwiększa płynność zaczynu gipsowego z dodatkiem PA podczas gdy CS ją zmniejsza. Przyczyną poprawy konsystencji zaczynu jest mniejsza ilość wody związanej oraz PA, spowodowana działaniem opóźniającym wiązanie, a przyczyną ewentualnego pogorszenia konsystencji może być mniejsza adsorpcja PA wynikająca z adsorpcji wymiennej GS lub CS i PA.

Podziękowania

Wykonanie badań było możliwe dzięki wsparciu finansowemu Chińskiej Narodowej Fundacji Nauk Naturalnych Nr 51478183 i Specjalnej Fundacji dla Wybitnych Młodych Naukowców z Prowincji Jiangxi Nr 2014BCB23012.

Literatura / References

1. E. M. Gartner. "Cohesion and expansion in polycrystalline solids formed by hydration reactions – The case of gypsum plasters". *Cem. Concr. Res.* **39**, 289-295 (2009).
2. Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers. "Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process". *Constr. Build. Mater.* **25**, 3149-3157 (2011).
3. Z. Z. Zhi, B. G. Ma, S. W. Jian. "Application of new types of retarders in improving the properties of FGD gypsum". *ZKG Int.* **68**: 46-53 (2015).
4. Z. Zhi, J. Huang, Y. Guo. "Effect of chemical admixtures on setting time, fluidity and mechanical properties of phosphorus gypsum based self-leveling mortar". *KSCE J Civ. Eng.* **21**, 1836-1843 (2017).
5. H. Tan, Y. Guo, F. Zou. "Effect of borax on rheology of calcium sulphoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer". *Constr. Build. Mater.* **31**, 277-285 (2017).
6. H. Tan, X. Li, C. He. "Utilization of Lithium Slag as An Admixture in Blended Cements: Physico-mechanical and Hydration Characteristics". *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **30**, 129-133 (2015).
7. J. Plank, E. Sakai, C. W. Miao. "Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability". *Cement and Concrete Research*, **78**: 81-99 (2015).
8. H. Tan, Y. Guo, B. Ma. "Adsorbing Behavior of Polycarboxylate Superplasticizer in the Presence of Ester Group in Side Chain". *J. Dispersion Sci. Technol.* **38**, 743-749 (2017).
9. B. H. Guan, Q. Q. Ye, J. L. Zhang. "Interaction between alpha-calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process". *Cem. Concr. Res.* **40**, 253-259 (2010).
10. J. Peng, J. Qu, J. Zhang. "Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster". *Cem. Concr. Res.* **35**, 527-531 (2005).
11. L. Fu, Z. Deng, Y. Zhang. "Effect of molecular structure of polycarboxylate superplasticizers on gypsum dispersion". *Acta Polymerica Sinica*: 294-301 (2011).
12. A. Ersen, A. Smith, T. Chotard. "Effect of malic and citric acid on the crystallisation of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques". *J. Mater. Sci.*, **41**, 7210-7217 (2006).
13. Z. Li, J. Peng, X. Qiu. "Influence of CA Retarder on Properties of Recycled Gypsum and Its Mechanism". *Journal of Sichuan University. Engineering Science Edition*, **47**, 198-203 (2015).

site is true for SG. Both of SG and SC can retard the hydration of hemihydrate, but with conflicting results for the fluidity. In the literature, the fluidity of the paste with addition of PCE and retarder simultaneously is related to the dispersion action caused by the adsorption of PCE as well as the delayed hydration resulting by retarder. Generally, the bigger amount of PCE adsorbed on the surface of gypsum particles would lead to higher dispersion ability and greater fluidity, while stronger retarding effect would bring about the less amount of consumption of free water and PCE, also with contribution to the fluidity. However, the adsorption of PCE can be perturbed by the adsorption of retarder, which is referred to as competitive adsorption. In most case, adsorption of retarder would hinder the adsorption of PCE, thereby reducing the dispersion of the hemihydrate in the paste. Furthermore, the retarding effect on hydration is also related to the adsorption, which can form a layer on the surface of the particles to hinder the contact of water with hemihydrate gypsum. Based on this analysis, the reason for the conflicting results can be summarized as follows:

On the one hand, because of the chelate complex formation ability and adsorption of SC is much higher than that of SG. In this case, the adsorption of SC on the surface of gypsum is higher than that of SG, resulting in much stronger retarding effect of SC than of SG. This implies that SC is diminishing the consumption of free water and PCE caused by hydration of hemihydrate than that of SG. Hence, in terms of hydration, greater fluidity of gypsum paste with PCE + SC addition than that of SG would be observed. On the other hand, because of competitive adsorption of PCE and SG or SC, adsorption of PCE would be hindered. By contrast, because of the higher adsorption ability of SC than of SG, the reduced PCE adsorption caused by competitive adsorption from SC is much stronger than that from SG. This situation would lead to weaker dispersion action, causing lower fluidity. With the consideration of adsorption, the paste with PCE+SG simultaneous addition should assure higher fluidity than that of PCE+SC addition. Consequently, the fluidity should dependent on the predominant action of these two. Obviously, in the case of PCE+SC addition, in spite of the stronger retarding effect of SC than SG, SC can exert much stronger effect on hindering adsorption of PCE, and thus, PCE + SC system will show weaker dispersion action than that of PCE+SG simultaneous addition. In this case, the reduced fluidity of the paste plasticized by PCE can be found in the presence of SC. In PCE+SG system, despite that the retarding effect of SG is weaker, the competitive adsorption effect between SG and PCE should be much weaker, resulting in much lower adsorption of PCE. In this case, the slight retarding effect of SG contributes to a low increase in fluidity.

5. Conclusions

1. Both SG and SC are adsorbing on the surface of gypsum particles, and the adsorption ability of SC is much higher than of SG,

14. H. Tan, F. Zou, B. Ma. "Effect of sodium tripolyphosphate on adsorbing behavior of polycarboxylate superplasticizer". *Constr. Build. Mater.* **126**, 617-623 (2016).
15. H. Tan, X. Li, J. Huang. "Effect of competitive adsorption between polycarboxylate superplasticiser and sodium tripolyphosphate on cement paste fluidity". *Adv. Cem. Res.* **27**, 593-600 (2015).
16. H. Tan, F. Zou, B. Ma. "Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste". *Constr. Build. Mater.* **144**, 338-346 (2017).
17. F. Zou, H. Tan, Y. Guo. "Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **55**: 91-100 (2017).
18. J. Plank and C. Winter. "Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface". *Cem. Concr. Res.* **38**, 599-605 (2008).
19. G. Li, T. He, D. Hu. "Effects of retarders on the fluidity of pastes containing β -naphthalenesulfonic acid-based superplasticiser». *Adv. Cem. Res.* **24**, 203-210 (2012).
20. G. Gelardi, N. Sanson, G. Nagy. "Characterization of Comb-Shaped Copolymers by Multidetector SEC, DLS and SANS". *Polymers*, **9**: 61 (2017).
21. M. Neuville, G. Bossis, J. Persello. "Rheology of a gypsum suspension in the presence of different superplasticizers". *J. Rheol.*, **56**: 435-451 (2012).
22. H. Tan, B. Gu, B. Ma. "Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite". *Appl. Clay Sci.* **129**, 40-46 (2016).
23. Y. Zhang and X. Kong. "Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes". *Cem. Concr. Res.* **45**, 1-9 (2015).
24. T. Hirata, J. Ye, P. Branicio. "Adsorbed Conformations of PCE Superplasticizers in Cement Pore Solution Unraveled by Molecular Dynamics Simulations". *Sci Rep.* **7**: 16599 (2017).
25. H. Tan, F. Zou, M. Liu. "Effect of the Adsorbing Behavior of Phosphate Retarders on Hydration of Cement Paste". *J. Mater. Civ. Eng.* **29**, 04017088 (2017).
26. B. Ma, Y. Peng, H. Tan. "Effect of hydroxypropyl-methyl cellulose ether on rheology of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer". *Constr. Build. Mater.* **160**, 341-350 (2018).
27. A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer. "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases". *J Colloid Interface Sci.* **323**: 301-12 (2008).
28. Y. Guo, B. Ma, Z. Zhi. "Effect of polyacrylic acid emulsion on fluidity of cement paste". *Colloids Surf., A*, **535**: 139-148 (2017).
29. J. Plank, C. Hirsch. "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption". *Cem. Concr. Res.* **37**, 537-542 (2007).
30. J. Plank, B. Sachsenhauser. "Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution". *Cem. Concr. Res.* **39**, 1-5 (2009).
31. K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara. "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase". *Cem. Concr. Res.* **31**, 375-383 (2001).
32. A. Hallal, E. H. Kadri, K. Ezziane. "Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste". *Constr. Build. Mater.* **24**, 1418-1423 (2010).
33. F.-r. Kong, L.-s. Pan, C.-m. Wang. "Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste". *Constr. Build. Mater.* **105**, 545-553 (2016).

probably due to the more developed ability to chelate complexes formation of SC than of SG. In the case of simultaneous addition of PCE + SC and PCE + SG to hemihydrate paste, the competitive adsorption takes place.

2. SG can SC delay the hydration of hemihydrate, and the retarding effect of SC is much stronger than that of SG, because of the higher adsorption ability of SC than of SG.

3. SG increase the fluidity of the gypsum paste plasticized by PCE, while SC reduce it. The reason for the increase of fluidity is due to the reduced consumption of free water and PCE caused by hydration of hemihydrate retarding effect due to the reduced adsorption of PCE, resulting from competitive adsorption with retarder SC.

Acknowledgment

Financial supports from The National Natural Science Foundation of China (No. 51478183) and The Special Foundation for Distinguished Young Scientists of Jiangxi Province of China (No. 20142BCB23012) were gratefully acknowledged.

34. E. Janowska-Renkas. "The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes". *Constr. Build. Mater.* **38**, 1204-1210 (2013).
35. H. B. Bey, J. Hot, R. Baumann. "Consequences of competitive adsorption between polymers on the rheological behaviour of cement pastes". *Cem. Concr. Comp.* **54**, 17-20 (2014).
36. H. Bessaies-Bey, R. Baumann, M. Schmitz. "Organic admixtures and cement particles: Competitive adsorption and its macroscopic rheological consequences". *Cem. Concr. Res.* **46**, 1-9 (2016).
37. H. Tan, J. Huang, B. Ma. "Effect of superplasticiser and sodium tripolyphosphate on fluidity of cement paste". *Mag. Concrete Res.* **66**, 1194-1200 (2014).
38. P. Jiahui, Z. Jianxin, C. Mingfeng. "Influence of macromolecule-type retarders on the hydration process of building gypsum and its retarding mechanism". *Journal of the Chinese Silicate Society*, **36**, 896-900 (2008).
39. J. Peng, M. Chen, J. Zhang. "Influence of Organic Acid Structure on Crystal Morphology of alpha-hemihydrate Desulfurization Gypsum and Its Crystal Modification Mechanism". *Journal of Sichuan University. Engineering Science Edition*, **44**, 166-172 (2012).