



NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Admixtures and addition interactins in the cement-water system = Interazioni tra additivo ed aggiunta nel sistema cemento-acqua Ramachandran, V. S.

This publication could be one of several versions: author's original, accepted manuscript or the publisher's version. /
La version de cette publication peut être l'une des suivantes : la version prépublication de l'auteur, la version
acceptée du manuscrit ou la version de l'éditeur.

Publisher's version / Version de l'éditeur:

Il Cemento, 83, 1, pp. 13-38, 1986-01

NRC Publications Record / Notice d'Archives des publications de CNRC:

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=8a338efd-70d4-493e-8366-bd0bfd7cca3f>
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=8a338efd-70d4-493e-8366-bd0bfd7cca3f>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.



Ser
TH1
N21d
no. 1400
c. 2
BLDG



**National Research
Council Canada**

**Conseil national
de recherches Canada**

Institute for
Research in
Construction

Institut de
recherche en
construction

Admixture and Addition Interactions in the Cement-Water System

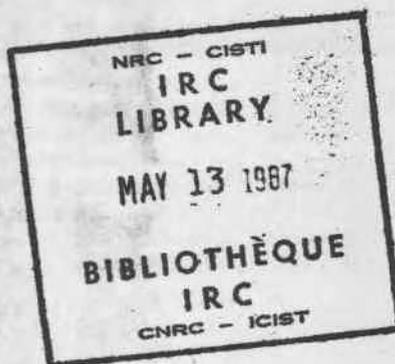
by V.S. Ramachandran

ANALYZED

Reprinted from
11 Cemento
Vol. 83, No. 1, January-March 1986
p. 13-38
(IRC Paper No. 1400)

Price \$2.00

NRCC 26340



Canada

7163425

ABSTRACT

Interactions occur when admixtures in aqueous solutions or in suspensions are added to cement and cement components. Physical adsorption, chemisorption, and chemical reactions generally, occur with the hydrating components. Many physical and chemical changes are influenced when admixtures such as accelerators, retarders, water reducers, superplasticizers, air-entraining agents, and additions such as latexes, and mineral materials are added to the cement-water system. The mechanism of the action of admixtures and additions, and the changes in water demand, viscosity, setting, slump loss, shrinkage, kinetics of hydration, microstructure, strength and durability of fresh and hardened cement can be explained by interaction effects.

RÉSUMÉ

Des interactions se produisent lorsque des adjuvants en solutions aqueuses ou en suspensions sont ajoutés aux constituants du ciment. L'adsorption physique, la chimisorption et les réactions chimiques sont généralement influencées par les adjuvants tels que les accélérateurs, les retardateurs, les réducteurs d'eau, les superplastifiants, les agents entraineurs d'air et les additions telles que les latexes et les matériaux minéraux ajoutés au système ciment-eau. Le mécanisme d'action des adjuvants et des additions, ainsi que les changements de la demande en eau, de la viscosité, du temps de prise, de la perte de tassement, de la rétraction, de la cinétique de l'hydratation, de la microstructure, de la résistance et de la durabilité du ciment frais et durci peuvent être expliqués par les effets d'interaction.

CISTI/ICIST



3 1809 00210 5820

INTERAZIONI TRA ADDITIVO ED AGGIUNTA NEL SISTEMA CEMENTO - ACQUA
ADMIXTURE AND ADDITION INTERACTIONS IN THE CEMENT - WATER SYSTEM

V.S. Ramachandran

INTERAZIONI TRA ADDITIVO ED AGGIUNTA NEL SISTEMA CEMENTO - ACQUA

ADMIXTURE AND ADDITION INTERACTIONS IN THE CEMENT - WATER SYSTEM

V.S. Ramachandran

1. INTRODUZIONE

Gli additivi sono ingredienti aggiunti al calcestruzzo subito prima o durante la miscelazione. Comprendono additivi chimici, agenti aeranti e vari altri tipi. Conferiscono effetti positivi al calcestruzzo, compresa una minore richiesta di acqua, una maggiore lavorabilità, presa e indurimento controllati, maggiore resistenza, maggiore durabilità, colorazione secondo necessità e cambiamenti di volume.

Dal numero di lavori di ricerca pubblicati nelle riviste, di conferenze speciali dedicate a questo settore e dal numero dei brevetti risulta chiara l'intensa attività condotta nel campo degli additivi. Ad esempio, negli anni 1976-1981 almeno 550 brevetti erano relativi a formulazioni di additivi.

Malgrado l'ampiezza delle indagini, l'impiego degli additivi in molti casi si basa più sull'arte che sulla scienza. Ciò si deve a una imperfetta comprensione dei principi che regolano la loro azione nel calcestruzzo. Sono stati tentati molti approcci nell'esame del loro ruolo, con esito vario. Un approccio consiste nel determinare lo stato dell'additivo nel calcestruzzo a diversi stadi di maturazione. L'additivo può rimanere allo stato libero come solido o in soluzione, può interagire in superficie o combinarsi chimicamente con i componenti del cemento o dell'impasto di cemento. Il tipo e il grado di interazione può influenzare le proprietà fisico-mecchaniche del calcestruzzo, come la richiesta di acqua, la viscosità, la cinetica di idratazione, la composizione

1. INTRODUCTION

Admixtures are ingredients added to the concrete batch immediately before or during mixing. They comprise chemical admixtures, air-entraining agents, and miscellaneous other types. They confer beneficial effects to concrete, including reduced water requirement, increased workability, controlled setting and hardening, improved strength, better durability, desired coloration, and volume changes.

Intense activity in the field of admixtures is evident from the number of research papers published in journals, special conferences devoted to this area, and the number of patents. In the years 1976-1981, for example, at least 550 patents pertained to admixture formulations.

In spite of extensive investigations, the use of admixtures is in many instances based more on art than on science. This is due to incomplete understanding of the principles governing their action in concrete. Many approaches have been adopted in investigating their role, with varied success. One approach is to determine the state of the admixture in the concrete at different times of curing. The admixture may remain in a free state as a solid or in solution, may interact at the surface, or chemically combine with the constituents of cement or cement paste. The type and extent of the interaction may influence the physico-mechanical properties of concrete such as water demand, viscosity, hydration kinetics, composition of the pro-

dei prodotti, la presa, la microstruttura, la resistenza e la durabilità.

Non si conosce completamente neppure il meccanismo di idratazione dei componenti del cemento privo di qualsiasi additivo. L'incorporazione degli additivi complica ulteriormente lo studio dei vari processi. In questo articolo viene compiuto il tentativo di discutere le possibili interazioni di diversi tipi di additivi nel sistema cemento-acqua, con particolare riferimento alle variazioni delle proprietà fisico-meccaniche.

2. ADDITIVI

2.1. Acceleranti

Gli acceleranti vengono aggiunti al calcestruzzo al fine di ridurre i tempi di presa e accelerare l'indurimento. Si conoscono numerosi composti inorganici e organici che svolgono questa funzione in varia misura. Sono stati proposti come acceleranti composti inorganici a base di cloruri, fluoruri, carbonati, silicati, alluminati, borati, nitriti, tiosolfati, ecc. e composti organici come la trietanolamina, dietanolamina e formiati.

Il cloruro di calcio è forse l'accelerante più efficace e economico impiegato nel calcestruzzo. Pur essendo noto da decenni il suo impiego, non è ancora compreso del tutto il meccanismo della sua azione nel cemento. Nella letteratura [1] sono descritte almeno dodici teorie che ne spiegano l'azione nei cementi. Ciò si può facilmente intuire perché non si conosce neppure il meccanismo della sua azione sull'idratazione del C_3S .

Il cloruro di calcio accelera l'idratazione del C_3S . E' provato che il cloruro di calcio esiste in stati diversi nella pasta di C_3S . Sulla base di analisi termiche e studi di lisciviazione, Ramachandran [2] ha concluso che, in dipendenza dal tempo di idratazione, il cloruro può esistere in forma libera (estraibile mediante alcool etilico), intimamente incorporato nella fase C-S-H (non lisciviabile con acqua), chemiadsorbito o in posizioni interstrato (lisciviabile con acqua). La fig. 1 fornisce una stima delle percentuali di cloruro esistente in diversi stati nella pasta di C_3S a cui era stato originariamente aggiunto il 5% di $CaCl_2$ [3]. Questi risultati possono avere delle implicazioni nella spiegazione del meccanismo dell'azione accelerante, dello sviluppo microstrutturale, del rapporto CaO/SiO_2 di prodotti C-S-H, del potenziale corrosivo dei cloruri e delle proprietà intrinseche del cemento Portland. Le proprietà degli impasti di cemento Portland contenenti $CaCl_2$ non sono le stesse di quelli privi di $CaCl_2$ se confrontati allo stesso grado di idratazione. La fig. 2 rivela che a parità di grado di idratazione (espresso come contenuto non evaporabile), l'impasto con cloruro di calcio presenta porosità superiore all'impasto di riferimento contenente lo 0% di $CaCl_2$ [4].

Il cloruro di calcio accelera la reazione tra il C_3A e il gesso. Una volta consumato tutto il gesso si forma il monocloroalluminato [5]. La conversione dell'ettringite in monosolfoalluminato ha luogo dopo la completa

ducts, setting, microstructure, strength and durability. Even the mechanism of hydration of the constituents of cement containing no admixture is incompletely understood. Incorporation of admixtures further complicates study of the various processes. In this paper an attempt is made to discuss the possible interactions of different types of admixtures in the cement-water system, with particular reference to changes in physico-mechanical properties.

2. ADMIXTURES

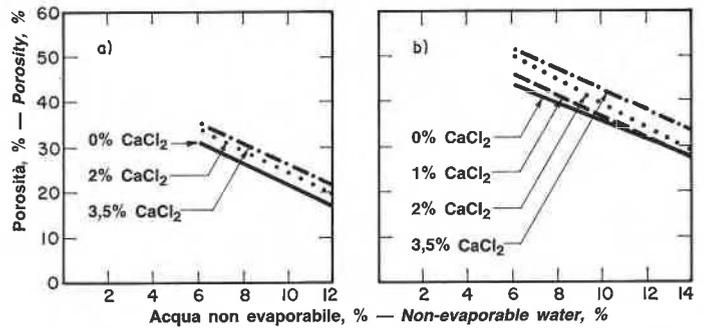
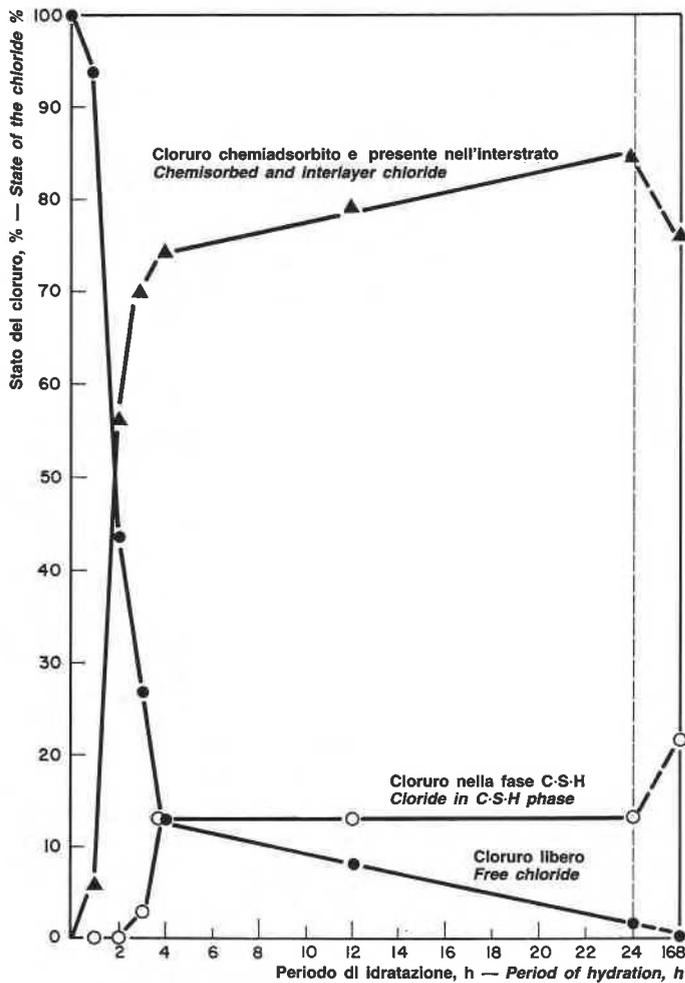
2.1. Accelerators

Accelerators are added to concrete to reduce setting times and accelerate hardening. Many inorganic and organic compounds are known to play this role to different extents. Inorganic compounds based on chlorides, fluorides, carbonates, silicates, aluminates, borates, nitrites, thiosulfates, etc., and organic compounds such as triethanolamine, diethanolamine, and formates have been advocated for use as accelerators.

Calcium chloride is perhaps the most-efficient and economical accelerator used in concrete. Although its use has been well known for several decades, the mechanism of its action in cement is not completely known. At least twelve theories explaining its action in cements have been described in the literature [1]. This can be appreciated because even the mechanism of its action on the hydration of C_3S is not understood.

Calcium chloride accelerates the hydration of C_3S . There is evidence that calcium chloride exists in different states in the C_3S paste. Based on thermal analysis and leaching studies, Ramachandran [2] has concluded that, depending on the time of hydration, the chloride may exist in a free form (extractable by ethyl alcohol), incorporated strongly into the C-S-H phase (unleachable with water), chemisorbed or in interlayer positions (leachable with water). Figure 1 gives an estimate of the relative amounts of chloride existing in different states in the C_3S paste to which 5% $CaCl_2$ was added originally [3]. These results may have implications in explaining the mechanism of the accelerating action, microstructural development, CaO/SiO_2 ratio of C-S-H products, corrosion potential of chlorides and intrinsic properties of portland cement. The properties of portland cement paste containing $CaCl_2$ are not the same as that without $CaCl_2$ when compared at the same degree of hydration. Figure 2 indicates that at the same degree of hydration (expressed as non-evaporable content), the paste with calcium chloride has a larger porosity than the reference paste containing 0% $CaCl_2$ [4].

Calcium chloride accelerates the reaction between C_3A and gypsum. Monochloroaluminate forms after all the gypsum is consumed [5]. Conversion of ettringite to monosulfoaluminate occurs after all $CaCl_2$ is reacted.



2 - Rapporto tra porosità e acqua non evaporabile. a) $a/c = 0,25$; b) $a/c = 0,4$

2 - Porosity versus non-evaporable water relation. a) $w/c = 0,25$; b) $w/c = 0,4$

1 - Stato del cloruro di calcio nel C₃S durante l'idratazione

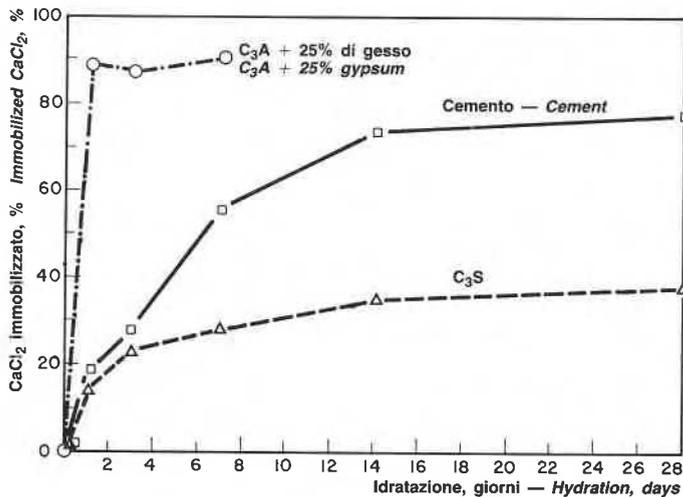
1 - State of calcium chloride in the hydrating C₃S

reazione del CaCl₂. Sembra che il cloruro legato come cloroaluminato non possa liberare nella soluzione ioni cloruro che sono i responsabili della corrosione dell'armatura. Gli esperimenti di lisciviazione e pressione hanno rivelato che con la miscela C₃A + gesso si ottiene un maggiore immobilizzo del cloruro che non con il C₃S o il cemento Portland (fig. 3) [6].

La trietanolamina viene usata per frenare l'eccessivo ritardo provocato da alcuni additivi riduttori d'acqua. Ciò non significa necessariamente che funga sempre da accelerante. Nei primi stadi dell'idratazione, la trietanolamina funge da ritardante dell'idratazione del C₃S [7]. Un esame del comportamento termico del C₃S idratato per diversi periodi in presenza di 0,5% di trietanolamina rivela lo sviluppo di picchi esotermici che si potrebbero attribuire alla decomposizione di un complesso dell'ammina con i prodotti idrati del C₃S (fig. 4). Questo picco esotermico non è dovuto a trietanolamina libera. La trietanolamina è solubile in alcool etilico. L'estrazione della pasta con alcool non influenza il picco esotermico, il che indica che la trietanolamina non è allo stato libero. Questo complesso può essere responsabile del ritardo iniziale e possibilmente del più alto rapporto C/S del prodotto C-S-H.

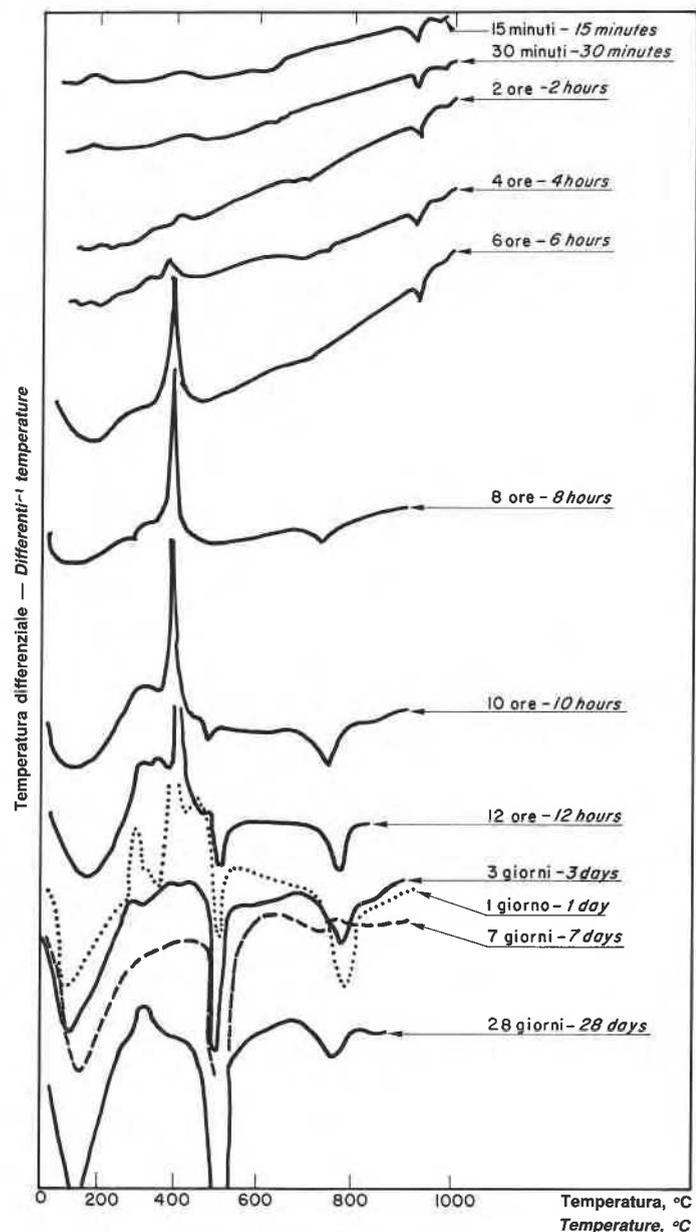
It appears that chloride bound as chloroaluminate may not release chloride ions into the solution to promote corrosion of reinforcement. Leaching and pressure experiments have shown that more chloride is immobilized by the C₃A + gypsum mixture than by C₃S or portland cement (fig. 3) [6].

Triethanolamine is used to counteract excessive retardation caused by some water-reducing admixtures. This does not necessarily mean that it always acts as an accelerator. At early stages of hydration, triethanolamine acts as a retarder of C₃S hydration [7]. An examination of the thermal behavior of C₃S hydrated for different periods in the presence of 0,5% triethanolamine reveals the development of exothermal peaks that could be attributed to the decomposition of a complex of the amine with the hydrated products of C₃S (fig. 4). This exothermic peak is not caused by free triethanolamine. Triethanolamine is soluble in ethyl alcohol. Extraction of the paste with alcohol does not affect the exothermal peak, indicating that triethanolamine is not in a free state. This complex may be responsible for early retardation and possibly for the higher C/S ratio of the C-S-H product.



3 - Quantità di CaCl_2 immobilizzato in vari impasti soggetti a estrazione a pressione

3 - Amount of immobilized CaCl_2 in various pastes subjected to pressure extraction



4 - Termogrammi di $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ idratato per diversi periodi in presenza dello 0,5% di TEA

4 - Thermograms of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hydrated for different periods in the presence of 0,5% TEA

In presenza di trietanolamina, viene accelerata la reazione tra C_3A e gesso [8]. L'ammina cationattiva può sostituire gli ioni di Al e Ca sulla superficie del C_3A e formare ettringite, meno cristallina [9]. Nei cementi con tenore di 0,1 o 0,5% di trietanolamina, la presa si verifica rapidamente nel giro di circa 2-6 min. [8]. Ciò si può attribuire alla formazione accelerata di ettringite e di prodotti di idratazione del C_3A .

Dato il potenziale corrosivo dell'additivo, è stato proposto l'impiego di sostanze alternative al cloruro. Molte formulazioni contengono il formiato di calcio come accelerante. A parità di concentrazioni di cloruro di calcio e di formiato di calcio nel cemento, la presenza di formiato dà luogo alla formazione di una maggiore quantità di ettringite (Tabella I) [10].

In the presence of triethanolamine, the reaction between C_3A and gypsum is accelerated [8]. The cation-active amine may replace Al and Ca ions on the surface of C_3A and form less crystalline ettringite [9]. In cements at a dosage of 0,1 or 0,5% triethanolamine, setting occurs rapidly within about 2-6 mins [8]. This can be attributed to the accelerated formation of ettringite and C_3A -hydration products.

Because of the corrosion potential of the chloride admixture, alternatives to chloride have been advocated for use. Many formulations contain calcium formate as an accelerating agent. At equal concentrations of calcium chloride and calcium formate in cement, more ettringite is formed in the presence of the formate (Table I) [10].

La maggiore formazione di ettringite in presenza del formiato di calcio viene attribuita alla formazione del complesso $C_3A \cdot 3Ca(HCO_2)_2 \cdot 30H_2O$ a temperature normali, analogo all'ettringite. Di conseguenza esistono maggiori probabilità che nella fase di ettringite in soluzione solida entrino ioni di formiato che non ioni di cloruro e che gli stessi aumentino lo sviluppo di questa fase. L'effetto del formiato di calcio come accelerante è influenzato dal rapporto C_3A/SO_3 nel cemento; il rapporto dovrebbe essere più elevato per uno sviluppo accelerato della resistenza a compressione. La velocità di formazione dell'ettringite e dell'analogo derivato del formiato può determinare il rapporto ottimale C_3A/SO_3 nei cementi. L'incrementata formazione di ettringite in presenza di acetato di calcio e propionato di calcio si spiega anche con la loro capacità di formare fasi del tipo a prisma esagonale con il C_3A [11].

E' stato riferito che il formiato di calcio accelera l'idratazione del C_3S . Una spiegazione data è che gli ioni del formiato interferiscono con lo strato protettivo che normalmente si forma sulla superficie del C_3S [12].

Il carbonato di sodio riduce di 2-4 ore il tempo di presa del cemento. Gli studi radiografici hanno rivelato che l'idratazione iniziale dei costituenti del cemento viene accelerata dal Na_2CO_3 . L'idratazione viene ritardata dopo 10-12 ore. Questo ritardo si spiega con la precipitazione del $CaCO_3$ per reazione del Na_2CO_3 con calce. Poiché la precipitazione si verifica all'interno dei pori del prodotto, diminuisce la permeabilità all'acqua [13].

Anche l'acido ossalico può servire da accelerante, diminuendo il tempo di presa del cemento del 43% con un tenore del 2% [14]. La resistenza alla compressione del cemento aumenta del 12%, 10% e 9% dopo 5, 15 e 28 giorni rispettivamente. Nell'impasto l'esistenza dell'ossalato di calcio era attribuita alla reazione tra $Ca(OH)_2$ e acido ossalico. L'aumento della resistenza veniva spiegato con la formazione di ossalato di calcio.

2.2. Ritardanti

Numerosi composti organici e inorganici sono stati usati come ritardanti. I composti organici comprendono sali di Na, Ca o NH_4 non raffinati degli acidi lignin-solfonici, acidi idrossicarbossilici (sali di Na, Ca o trietanolaninici degli acidi adipico, gluconico, tartarico, succinico, citrico, matrico e ettonico) e carboidrati.

TABELLA I

Quantità di ettringite formata in presenza di cloruro di calcio e di formiato di calcio

TABLE I

Amount of ettringite formed in the presence of calcium chloride and calcium formate

The increased formation of ettringite in the presence of Ca-formate is attributed to the formation of the complex $C_3A \cdot 3Ca(HCO_2)_2 \cdot 30H_2O$ at ordinary temperatures, analogous to ettringite. Thus, formate ions are more likely than chloride ions to enter the ettringite phase in solid solution and could augment the development of this phase. The effect of Ca-formate as an accelerator is influenced by the C_3A/SO_3 ratio in cement; the ratio should be higher for accelerated development of compressive strength. The rate of formation of ettringite and formate analogue may dictate the optimum C_3A/SO_3 ratio in cements. Enhanced formation of ettringite in the presence of Ca-acetate and Ca-propionate is also explained by their ability to form hexagonal prism-type phases with C_3A [11].

Calcium formate is reported to accelerate the hydration of C_3S . An explanation is that formate ions interfere with the protective layer normally formed on the C_3S surface [12].

Sodium carbonate decreases the setting time of cement by 2-4 hours. X-ray studies have shown that early hydration of the constituents of cement is accelerated by Na_2CO_3 . After 10-12 hours the hydration is retarded. This retardation is explained by the precipitation of $CaCO_3$ by the reaction of Na_2CO_3 with lime. Because the precipitation occurs within the pores of the product, permeability to water is decreased [13].

Oxalic acid may also act as an accelerator by decreasing the setting time of cement by 43% at a dosage of 2% [14]. Compressive strength of cement is increased by 12, 10 and 9% at 5, 15 and 28 days, respectively. In the paste, the existence of Ca-oxalate was ascribed to the reaction between $Ca(OH)_2$ and oxalic acid. Strength development was explained by the formation of Ca-oxalate.

2.2. Retarders

Many organic and inorganic compounds have been used as retarders. The organic compounds include unrefined Na, Ca or NH_4 salts of lignosulfonic acids, hydroxy-carboxylic acids (Na, Ca or triethanolamine salts of adipic, gluconic, tartaric, succinic, citric, matric and heptonic acids), and carbohydrates. Inorganic com-

Idratazione Hydration (min.)	Acqua - Water	CaCl ₂	Ca-(HCOO) ₂
	% ettringite		
10	1,39	2,09	3,49
15	1,76	2,44	3,79
30	2,02	3,21	4,36
90	2,35	4,58	6,80
120	2,41	4,80	7,72

Anche i composti inorganici come gli ossidi di Pb e Zn, i fosfati, i sali di Mg, i fluorati e i borati fungono da ritardanti.

2.2.1. ZUCCHERI

Molto lavoro è stato svolto per spiegare l'azione ritardante dei diversi zuccheri ed esiste divergenza d'opinione circa le cause dell'effetto ritardante. Le teorie si basano sull'adsorbimento, sulla precipitazione, sulla formazione di complessi o sulla nucleazione. In tutti questi processi si verificano interazioni.

Quasi tutti i monosaccaridi e i disaccaridi contengono gruppi HO-C-C = O, o sono convertiti da alcali diluiti in acidi contenenti tale gruppo e questi sono fortemente adsorbiti dalle particelle di cemento [15]. Secondo Milestone, lo zucchero e gli acidi dello zucchero si adsorbono agli ioni Ca^{2+} sulla superficie di idratazione del C_3S e avvelenano i punti di nucleazione C-S-H [16]. L'adsorbimento del glucosio, ad esempio, ha per esito la trasformazione del potenziale zeta da valori + ve a - ve. Si ipotizza anche l'avvelenamento dei nuclei di CH per adsorbimento degli zuccheri [17].

Secondo la teoria della precipitazione, l'aggiunta di mono o polisaccaridi aumenta la concentrazione di Ca, Al e Fe. Gli zuccheri entrano in combinazione con loro per formare complessi organo metallici insolubili che rivestono i granuli del cemento e ritardano l'idratazione [18].

Non tutti gli zuccheri ritardano il cemento nella stessa misura. Gli zuccheri non riducenti (trialosio) sono non ritardanti e gli zuccheri non riducenti che contengono anelli a cinque elementi (saccarosio, raffinose) sono i ritardanti migliori. Gli zuccheri riducenti (glucosio, maltosio e lattosio) sono ritardanti discreti [19]. I migliori ritardanti pare che aumentino la quantità di silice in soluzione. Non è stata accertata la presenza di silicato di saccarosio o di complesso di Ca. Si ipotizza tuttavia che un semi-sale formato dal collegamento di gruppi Ca e OH all'anello a cinque elementi possa avvelenare i nuclei di CH e C-S-H.

In uno studio dell'influenza di vari monosaccaridi e polisaccaridi sull'idratazione del C_3A , Young ha riscontrato che gli zuccheri ritardavano l'idratazione in varia misura [20, 21]. Il ritardo veniva spiegato con la formazione di un complesso interstrato dell'alluminato idrato esagonale con i composti organici.

Un riesame di queste teorie lascia pensare che possano agire uno o più meccanismi. Non vi è un'unica teoria che si possa applicare al comportamento di tutti gli zuccheri in tutte le condizioni di idratazione. Non è possibile affermare inequivocabilmente che l'adsorbimento abbia luogo solo su superfici idrate. La formazione di ettringite e la sua conversione in monosolfato è influenzata dagli zuccheri. Alcuni zuccheri accelerano la formazione iniziale di ettringite nel sistema C_3A gesso - H_2O e altri la ritardano. Il saccarosio è un accelerante, mentre il raffinose e il trialosio sono ritardanti. Quando si impiega saccarosio, si suppone che l'adsorbimento abbia luogo sulla superficie ani-

pounds such as oxides of Pb and Zn, phosphates, Mg salts, fluorates and borates also act as retarders.

2.2.1. SUGARS

A considerable amount of work has been carried out to explain the retarding action of various sugars and there is a divergence of opinion as to what causes the retardation effect. Theories are based on adsorption, precipitation, complexation or nucleation. In all these processes, interactions are involved.

Nearly all monosaccharides and disaccharides contain HO-C-C = O groups, or are converted by dilute alkalis to acids containing this group and these are adsorbed strongly by cement particles [15]. According to Milestone, sugar and sugar acids adsorb on to Ca^{2+} ions on the hydrating C_3S surface and poison the C-S-H nucleating sites [16]. Adsorption of glucose, for example, results in the zeta potential becoming -ve from the +ve values. Poisoning of CH nuclei by adsorption of sugars is also envisaged [17].

According to the precipitation theory, addition of mono or polysaccharides increases the concentration of Ca, Al and Fe. Sugars combine with them to form insoluble metal organic complexes, which coat the cement grains and retard hydration [18].

Not all sugars retard cement to the same extent. Non-reducing sugars (trehalose) are non-retarding, and non-reducing sugars containing five-membered rings (sucrose, raffinose) are the best retarders. The reducing sugars (glucose, maltose and lactose) are moderately good retarders [19]. The best retarders seem to increase the amount of silica in solution. No sucrose-silicate or Ca-complex has been detected. It is suggested, however, that a half salt formed by attachment of Ca and OH groups to the five-membered ring may poison CH and C-S-H nuclei.

In a study of the influence of various monosaccharides and polysaccharides on the hydration of C_3A , Young found that the sugars retarded hydration to different extents [20, 21]. Retardation was explained by the formation of an interlayer complex of the hexagonal aluminate hydrate with the organic compounds.

A review of these theories suggests that one or more mechanisms may be operating. No one theory can be applied to the behavior of all sugars under all conditions of hydration. It cannot be said unequivocally that adsorption occurs only on hydrated surfaces. The formation of ettringite and its conversion to monosulfate are affected by sugars. Some sugars accelerate the initial formation of ettringite in the C_3A - gypsum - H_2O system and others retard it. Sucrose is an accelerator, whereas raffinose and trehalose are retarders. When sucrose is used, it is assumed that adsorption occurs

dra, impedendo la formazione di uno strato impermeabile di ettringite [22].

La teoria della precipitazione può non essere valida in tutti i casi. Ad esempio, le costanti di stabilità dei complessi di Ca dei vari composti non hanno alcuna correlazione con la loro efficacia come ritardanti. Uno studio condotto su numerosi complessi ha rivelato che alcuni sono ritardanti e altri no. L'avvelenamento dei nuclei di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ di per sé può non sempre causare ritardo. Sebbene la crescita del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ possa essere modificata dall'incorporazione di coloranti, questa non rivela alcuna caratteristica ritardante [22]. Un effetto di nucleazione da parte del C-S-H non può essere escluso a priori. Può verificarsi una combinazione di due meccanismi. Ad esempio, l'EDTA ritarda l'idratazione del C_3S ; l'azione ritardante viene spiegata dal rivestimento di gel precipitato di C-S-H sul C_3S che si va idratando come conseguenza della formazione di un complesso tra EDTA e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nella fase di soluzione [23].

Sono stati avanzati dubbi sul concetto che i ritardanti debbano contenere un gruppo α -idrossi carbonilico. Secondo Daugherty e Kozalewski [24], occorrono composti organici con due o più gruppi (OH) per ritardare l'idratazione del C_3A .

2.2.2. ACIDI IDROSSICARBOSSILICI

Sono stati condotti studi sull'adsorbimento dell'acido salicilico sul cemento e sui componenti del cemento [25-27]. Sulle fasi non idrate si verifica solo una ridotta quantità di adsorbimento rispetto a quella sui prodotti idrati dei minerali del cemento. La fase C_3A adsorbe la quantità più rilevante. Alcuni indizi lasciano supporre la formazione di un complesso dell'acido salicilico con Al. Questo complesso può essere responsabile del ritardo dell'idratazione del C_3A . Si possono formare complessi simili con il C_4AF . Gli acidi idrossicarbossilici agiscono con maggiore efficacia sui cementi a basso tenore di alcali e C_3A . A tenori inferiori di C_3A sono adsorbiti piccoli quantitativi di ritardante, per cui restano quantitativi maggiori di additivi liberi di agire sul componente C_3A . L'effetto degli alcali può comportare reazioni di dissoluzione e interazione.

Anche l'acido citrico è un ritardante del cemento. E' possibile che venga accelerata l'idratazione iniziale del $\text{C}_3\text{A} + \text{g} + \text{CH}$ ed è possibile che venga ritardata la reazione successiva che comporta la conversione dell'ettringite in monosolfatoalluminato [28]. L'accelerazione nella fase iniziale può essere dovuta a un adsorbimento preferenziale di acido citrico, che promuove l'idrolisi di C_3A in fasi esagonali. Il ritardo successivo può essere dovuto alla formazione di un complesso tra acido citrico e monosolfato. Koslowski e Ludwig [29], nelle loro ricerche condotte sull'effetto dell'acido citrico sullo sviluppo microstrutturale del gesso, hanno concluso che le impurità di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 nel gesso formano citrato di calcio sul gesso di Parigi e inibiscono lo sviluppo di nuclei. A concentrazioni più elevate, questo composto interferisce anche con la morfologia dei cristalli di gesso.

on the anhydrous surface, preventing the formation of an impermeable layer of ettringite [22].

The precipitation theory may not be valid in all cases. For example, the stability constants of Ca-complexes of various compounds do not bear correlation with their potency as retarders. A study of many complexes has shown that some are retarders and others are not. The poisoning of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nuclei by itself may not always cause retardation. Although $\text{Ca}(\text{OH})_2$ growth can be modified by incorporation of dyes, it does not show any retarding characteristics [22]. A nucleation effect of C-S-H cannot be ruled out. A combination of two mechanisms may occur. For example, EDTA retards the hydration of C_3S . The retarding action is explained by the precipitated gel coating of C-S-H on the hydrating C_3S , consequent on the formation of a complex between EDTA and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the solution phase [23].

The idea that retarding agents should contain the α -hydroxy carbonyl group has been questioned. According to Daugherty and Kowalewski [24], organic compounds with two or more (OH) groups are necessary for the retardation of C_3A hydration.

2.2.2. HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Adsorption studies have been carried out of salicylic acid on cement and cement components [25-27]. Only a small amount of adsorption occurs on the unhydrated phases compared to that on hydrated products of cement minerals. The C_3A phase adsorbs the maximum amount. Some evidence has indicated the formation of a complex of salicylic acid with Al. This complex may be responsible for the retardation of hydration of C_3A . Similar complexes may form with the C_4AF component in cement. The hydroxycarboxylic acids act more efficiently on cements containing low alkali and low C_3A contents. At lower C_3A contents, small amounts of retarder are adsorbed, leaving larger amounts of the admixture to affect the C_3S component. The effect of alkalis may involve dissolution and interaction reactions.

Citric acid is also a retarder for cement. Early hydration of $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{S} + \text{CH}$ may be accelerated and the later reaction involving the conversion of ettringite to monosulfoaluminate may be retarded [28]. Acceleration in the initial stages may be due to preferential adsorption of citric acid, which promotes hydrolysis of C_3A to hexagonal phases. The later retardation may be due to the formation of a complex between citric acid and monosulfate. Koslowski and Ludwig [29], investigating the effect of citric acid on the microstructural development of gypsum, concluded that $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 impurities in the plaster form calcium citrate on the plaster of Paris and hinder the development of nuclei. At higher concentrations, this compound also interferes with the morphology of gypsum crystals.

Non è sempre possibile una correlazione tra solubilità e comportamento ritardante. La solubilità dell'acido ossalico è $5 \times 10^{-6}M$ e quella dell'acido gluconico è $8 \times 10^{-5}M$. L'acido ossalico non ha effetto ritardante sull'idratazione del C_3A , pur essendo il meno solubile dei due, mentre l'acido gluconico è un ritardante efficace.

2.2.3. I LIGNINSOLFONATI

I ligninsolfonati ritardano l'idratazione del C_3A e del C_3S . Nell'idratazione del C_3A non si è ancora spiegato il ruolo degli zuccheri presenti nel ligninsolfonato. Poiché il C_3A durante l'idratazione adsorbe irreversibilmente quantità notevoli di ligninsolfonato, è possibile che il ligninsolfonato puro contribuisca all'effetto ritardante. Lo sviluppo di calore nel C_3A contenente ligninsolfonato commerciale è stato confrontato con quello sviluppato in presenza di ligninsolfonato di Ca o Na esente da zuccheri [30]. I termogrammi indicano che sia i ligninsolfonati commerciali che quelli esenti da zuccheri hanno pari efficacia nel ritardare l'idratazione del cemento (fig. 5). Nella Tabella II vengono confrontati i tempi di inizio e fine presa di cemento Port-

TABELLA II

Caratteristiche di presa delle malte contenenti ligninsolfonati

TABLE II

Setting characteristics of mortars containing lignosulfonates

Correlation between solubility and retarding behavior is not always possible. Solubility of oxalic acid is $5 \times 10^{-6}M$ and that of gluconic acid is $8 \times 10^{-5}M$. Oxalic acid is not a retarder for C_3A hydration, although it is the less soluble of the two, but gluconic acid is a good retarder.

2.2.3. LIGNOSULFONATES

Lignosulfonates retard the hydration of C_3A and C_3S . In the hydration of C_3A , the role of sugars present in lignosulfonate is not resolved. As the hydrating C_3A adsorbs irreversibly substantial amounts of lignosulfonate, it is possible that pure lignosulfonate contributes to the retarding effect. The rate of heat development in C_3A containing commercial lignosulfonate has been compared with that developed in the presence of sugar-free Ca or Na lignosulfonate [30]. Thermograms show that both commercial and sugar-free lignosulfonates are equally effective in retarding the hydration of cement (fig. 5). In Table II the initial and final setting times of portland cement containing lignosulfonate are compared. Both the commercial and the

Tipo di additivo <i>Type of admixture</i>	Quantità <i>Amount</i>	Tempo di inizio presa <i>Initial setting time (h)</i>	Tempo di fine presa <i>Final setting time (h)</i>
Nessuno additivo - Nil	—	5	9
Ligninsolfonato commerciale - Commercial lignosulfonate	0,1	7	12
Ligninsolfonato di sodio, esente da zuccheri - Sugar-free Na-lignosulfonate	0,1	7	12
Ligninsolfonato di calcio, esente da zuccheri - Sugar-free Ca-lignosulfonate	0,1	7	12
Ligninsolfonato commerciale - Commercial lignosulfonate	0,3	presa rapida <i>quick set</i>	13,5
Ligninsolfonato di sodio, esente da zuccheri - Sugar-free Na-lignosulfonate	0,3	12	15
Ligninsolfonato di calcio, esente da zuccheri - Sugar-free Ca-lignosulfonate	0,3	14	16,5
Ligninsolfonato commerciale - Commercial lignosulfonate	0,5	presa rapida <i>quick set</i>	22
Ligninsolfonato di sodio, esente da zuccheri - Sugar-free Na-lignosulfonate	0,5	23	28
Ligninsolfonato di calcio, esente da zuccheri - Sugar-free Ca-lignosulfonate	0,5	22	27,5

land contenente ligninsolfonato. Sia i ligninsolfonati commerciali che quelli puri influenzano i tempi di presa. In altre indagini è stato riferito che il ligninsolfonato privo di zuccheri o è un ritardante scadente oppure è inerte nella sua azione sul cemento [31, 32]. La divergenza può derivare dalla difficoltà implicita nel preparare ligninsolfonato puro e dalle differenze nei pesi molecolari dei ligninsolfonati impiegati.

2.2.4. COMPOSTI INORGANICI

Numerosi sali inorganici ritardano l'idratazione del cemento. Alcuni dei cationi di questo gruppo hanno proprietà anfotere. Questi sali formano idrossidi insolubili in soluzione alcalina e possono formare un rivestimento sulle particelle del cemento.

E' noto che l'ossido di zinco è un ritardante efficace dell'idratazione del cemento. L'ossido di zinco ritarda l'idratazione del C_3S e non influenza l'idratazione della miscela C_3A + gesso. Quando viene addizionato al cemento, non si osserva $Ca(OH)_2$ neppure dopo un giorno. E' stata confermata la formazione di idrossizincato di calcio $[Ca(Zn(OH)_3H_2O)_2]$ per reazione del $Ca(OH)_2$ con ZnO [33]. Lieber ha esaminato la quantità di Zn

pure lignosulfonates retard setting times. In other investigations it has been reported that either the sugar-free lignosulfonate is a poor retarder or it is inert in its action on cement [31, 32]. The disagreement may be due to the difficulty of preparing pure lignosulfonate and the differences in molecular weights of lignosulfonates used.

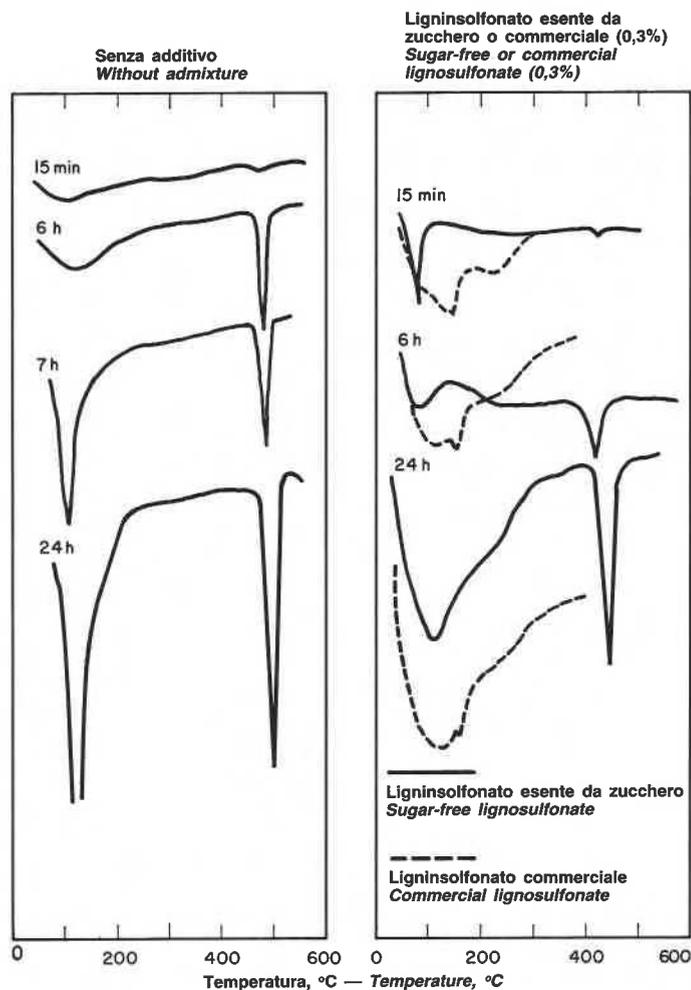
2.2.4. INORGANIC COMPOUNDS

Many inorganic salts retard the hydration of cement. Some of the cations of this group have amphoteric properties. These salts form insoluble hydroxides in alkaline solution and may form a coating on the cement particles.

Zinc oxide is known to be a good retarder of cement hydration. Zinc oxide retards the hydration of C_3S and does not influence the hydration of C_3A + gypsum mixture. When it is added to cement, no $Ca(OH)_2$ is detected even at one day. The formation of calcium hydroxyzincate $[Ca(Zn(OH)_3H_2O)_2]$ by the reaction of $Ca(OH)_2$ with ZnO has been confirmed [33]. Lieber has examined the amount of Zn that is incorporated into

5 - DTA di cemento idratato in presenza di ligninsolfonati

5 - DTA of cement hydrated in the presence of lignosulfonates



che viene incorporata nella fase C-S-H quando come ritardante viene impiegato l'idrossizincato di calcio. Aggiungendo il 10% di equivalente di Zn, si incorporava il 3,3% di zinco. Il C-S-H appariva sotto forma di lunghe fibre [34].

L'effetto ritardante del $Pb(NO_3)_2$ viene attribuito alla rapidissima precipitazione di un $Pb(OH)_2$ protettivo sui granuli di cemento [35].

L'effetto dei vari fosfati sulle proprietà di presa dei cementi è stato descritto nella letteratura [36]. La maggioranza dei fosfati ritardano la presa. L'adsorbimento degli ioni di fosfato alla superficie della fase di clinker o sul primo prodotto dell'idratazione dà presumibilmente come risultato la precipitazione di fosfati di calcio che ritardano l'idratazione.

Pur non essendo chiaramente identificati i prodotti, Tanaka et al. hanno riferito che il C_3A e il C_3S si idratano lentamente in presenza di Na_2SO_3 per interazioni risultanti nella formazione di $CaSO_3$, silicato di Na, ecc. [37].

2.3. Riduttori di acqua

I riduttori di acqua consistono in sali di Ca, Na o NH_4 dell'acido ligninsolfonico, sali di Na, NH_4 o trietanolaninici di acidi idrossicarbossilici e carboidrati. I ligninsolfonati contenenti gruppi (OH), (COOH) e (SO_3H) hanno impiego più diffuso degli altri. Gli acidi idrossicarbossilici, come l'acido citrico, l'acido tartarico, l'acido salicilico, l'acido ettonico, l'acido saccarico e l'acido gluconico, contengono gruppi (OH) e (COOH). E' assai diffuso l'impiego di additivi gluconici a base di acido. I carboidrati comprendono glucosio, saccarosio o polimeri idrossilati ottenuti per idrolisi parziale dei saccaridi. Il ruolo dei riduttori d'acqua (normale, accelerante o ritardante) in termini del loro effetto sull'idratazione del cemento è analogo a quello dei ritardanti, acceleranti e superfluidificanti. L'effetto di alcuni acceleranti e ritardanti sull'idratazione è già stato discusso nel capitolo 2.2. Nel presente capitolo viene discussa l'interazione dei ligninsolfonati con il cemento.

La grande quantità di dati sperimentali sinora raccolti lascia pensare che l'azione fluidificante dei riduttori di acqua sia legata al loro adsorbimento e agli effetti dispersivi nel sistema cemento-acqua. In altri termini, sembra che abbia luogo qualche sorta di interazione.

2.3.1. ALLUMINATO TRICALCICO

L'alluminato tricalcico durante l'idratazione produce una miscela di fasi esagonali che si convertono nella forma cubica stabile. L'aggiunta di ligninsolfonato ritarda l'idratazione del C_3A oltre a convertire le fasi esagonali alla forma cubica. Nell'alluminato tricalcico idratato con ligninsolfonato, le fasi esagonali sono stabilizzate almeno fino a 14 giorni, mentre in quello idratato senza additivi, la forma cubica fa la sua comparsa a 6 ore (picco a circa 300°C, fig. 6) [3].

Non è possibile ottenere le isoterme di adsorbimento nel sistema C_3A -ligninsolfonato- H_2O in quanto l'idratazione del C_3A ha luogo durante le misurazioni, in par-

the C-S-H phase when calcium hydroxyzincate is used as a retarder. At an addition of 10% Zn equivalent, 3,3% Zn was incorporated. The C-S-H occurred in the form of long fibres [34].

The retardation effect of $Pb(NO_3)_2$ is attributed to the very rapid precipitation of a protective $Pb(OH)_2$ on the cement grains [35].

The effect of various phosphates on the setting properties of cements has been reported [36]. Most phosphates retard setting. The adsorption of phosphate ions at the surface of the clinker phase or on the first hydration product is thought to result in the precipitation of Ca-phosphates that retard the hydration.

Although the products were not clearly identified, Tanaka et al. have reported that C_3A and C_3S hydrate slowly in the presence of Na_2SO_3 by interactions resulting in the formation of $CaSO_3$, Na-silicate, etc. [37].

2.3. Water reducers

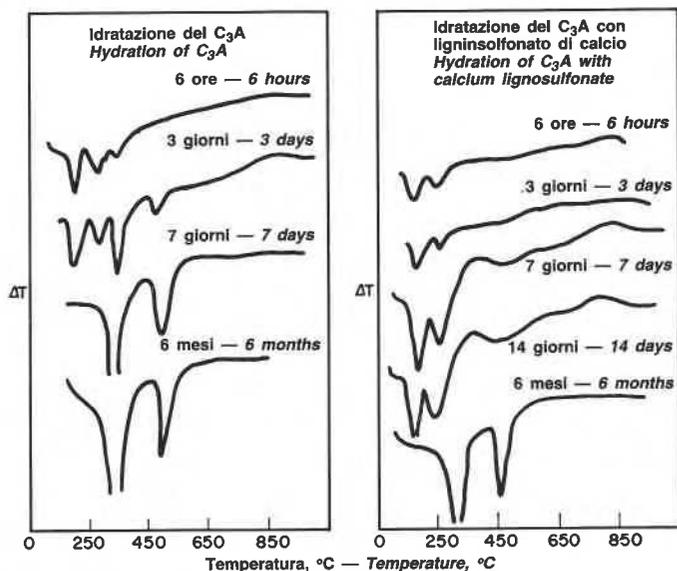
Water reducers consist of Ca, Na or NH_4 salts of lignosulfonic acid, Na, NH_4 or triethanolamine salts of hydroxycarboxylic acid and carbohydrates. Lignosulfonates containing (OH), (COOH) and (SO_3H) groups are more widely used than others. Hydroxy carboxylic acids, such as citric acid, tartaric acid, salicylic acid, heptonic acid, saccharic acid and gluconic acid, contain (OH) and (COOH) groups. Gluconic acid-based admixtures are used extensively. Carbohydrates include glucose, sucrose or hydroxylated polymers obtained by partial hydrolysis of saccharides. The role of water reducers (normal, accelerating or retarding) in terms of their effect on hydration of cement is similar to that of retarders, accelerators and superplasticizers. The effect of some accelerators and retarders on hydration has already been discussed in section 2.2. In this section the interaction of lignosulfonates with cement will be discussed.

The large amount of experimental data collected so far indicates that the plasticizing action of water reducers is related to their adsorption and dispersing effects in the cement-water system. In other words, some sort of interaction seems to be involved.

2.3.1. TRICALCIUM ALUMINATE

Tricalcium aluminate, on hydration, produces a mixture of hexagonal phases which convert to the stable cubic form. Addition of lignosulfonate retards the hydration of C_3A as well as the conversion of the hexagonal phases to the cubic form. In tricalcium aluminate hydrated with lignosulfonate, the hexagonal phases are stabilized at least up to 14 days, whereas in that hydrated without the admixture, the cubic form appears at 6 hours (peak at about 300°C, fig. 6) [3].

Adsorption isotherms cannot be obtained in the C_3A - lignosulfonate - H_2O system because hydration of C_3A occurs during the measurements, especially at low



6 - Effetto del ligninsolfonato di calcio sull'idratazione di C_3A

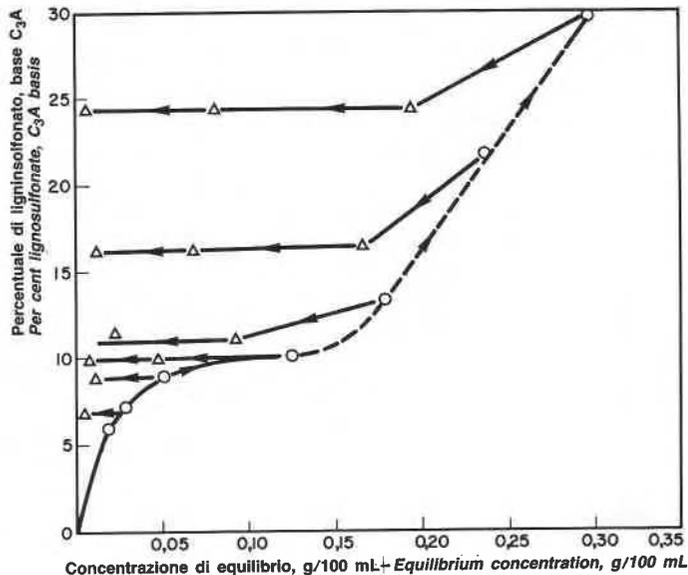
6 - Effect of Ca-lignosulfonate on the hydration of C_3A

ticolare a basse concentrazioni di aggiunte. A tenori più elevati di ligninsolfonato, il C_3A forma un complesso contenente un eccesso di Ca^{2+} e Al^{3+} . E' possibile determinare l'isoterma di adsorbimento-desorbimento nel sistema alluminato esagonale-ligninsolfonato- H_2O purché la concentrazione di ligninsolfonato sia mantenuta entro certi limiti (fig. 7) [38]. La ripetizione ciclica delle isoterme indica una completa irreversibilità, confermando la formazione di un complesso. I risultati radiografici indicano che il picco di 7,9 Å (0,79 nm) per la fase esagonale viene spostato a 10,5 Å (1,05 nm) suggerendo un aumento nella spaziatura dell'asse c della fase esagonale a seguito della formazione di un complesso interstrato. Il complesso interstrato impedirebbe la conversione della fase esagonale alla fase cubica. In fase non acquosa, il C_3A non assorbe ligninsolfonato. Sembra che l'effetto ritardante sia dovuto alla reazione tra il C_3A che si idrata e il ligninsolfonato.

Jawed et al. [39] hanno osservato una maggiore fluidità nell'impasto cementizio contenente una miscela di ligninsolfonato e Na_2CO_3 che non quando questi venivano addizionati separatamente. In presenza di Na_2CO_3 , la fase C_3A adsorbiva quantitativi inferiori di ligninsolfonato. Hanno ipotizzato quindi che si formasse un complesso ionico tra il ligninsolfonato e il CO_3^{2-} e che essendo questo più anionico del ligninsolfonato, agisse con maggiore efficacia come dispersivo. Nel sistema $C_3A - H_2O$, il potenziale zeta, in presenza della combinazione di Na_2CO_3 + aggiunta di ligninsolfonato è più elevato che non con il solo ligninsolfonato [40].

2.3.2. ALLUMINATO TRICALCICO + GESSO

Pur esistendo divergenza di opinioni circa l'effetto del



7 - Isotherme di adsorbimento-desorbimento di ligninsolfonato di calcio su G-alluminato idrato esagonale

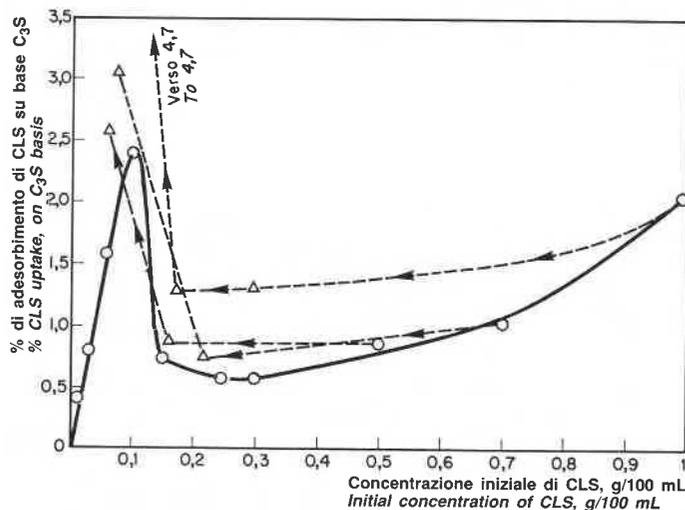
7 - Adsorption-desorption isotherms of Ca-lignosulfonate on the hexagonal G-aluminate hydrate

admixture concentrations. At higher lignosulfonate concentrations, C_3A forms a complex containing excess Ca^{2+} and Al^{3+} . It is possible to determine the adsorption-desorption isotherm in the system hexagonal aluminate - lignosulfonate - H_2O , provided the concentration of lignosulfonate is kept between certain limits (fig. 7) [38]. Scanning loops in the isotherms show complete irreversibility, indicating a complex formation. XRD results indicate that the 7,9 Å (0,79 nm) peak for the hexagonal phase is shifted to 10,5 Å (1,05 nm), suggesting an increase in the c-axis spacing of the hexagonal phase due to the formation of an interlayer complex. The interlayer complex would impede the conversion of the hexagonal phase to the cubic phase. In a non-aqueous phase, C_3A does not adsorb any lignosulfonate. The retarding effect seems to be due to the reaction of hydrating C_3A and lignosulfonate.

Jawed et al. [39] observed more fluidity in cement paste containing a mixture of lignosulfonate and Na_2CO_3 than when each of them was added separately. In the presence of Na_2CO_3 , the C_3A phase adsorbed lower amounts of lignosulfonate. They proposed that an ionic complex occurred between lignosulfonate and CO_3^{2-} and that it was more anionic than lignosulfonate, hence, it acted as a better dispersant. In the system $C_3A - H_2O$, the zeta potential in the presence of Na_2CO_3 + lignosulfonate admixture combination is higher than that with lignosulfonate alone [40].

2.3.2. TRICALCIUM ALUMINATE + GYPSUM

Although there is some difference of opinion on the



8 - Adsorbimento di ligninsolfonato di calcio su C_3S in mezzo acquoso

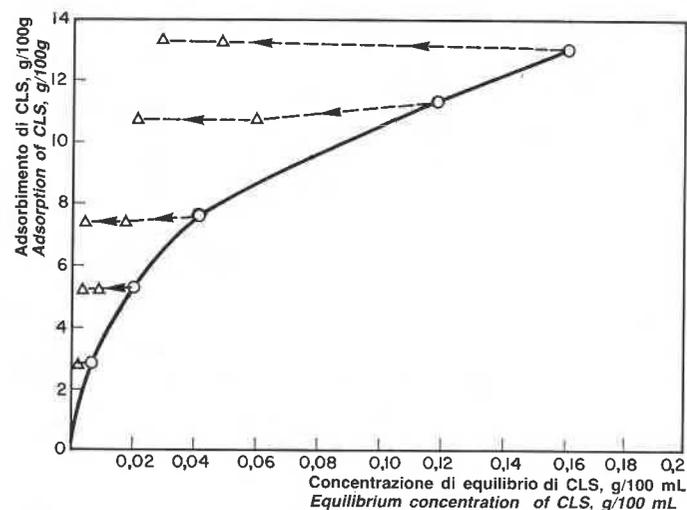
8 - Adsorption of Ca-lignosulfonate on C_3S in aqueous medium

ligninsolfonato sulla reazione iniziale tra C_3A e gesso per formare ettringite, la maggior parte delle ricerche ha rivelato che la conversione dell'ettringite in monosolfoalluminato subisce ritardo. L'adsorbimento del ligninsolfonato sul solfoalluminato ha rivelato che il monosolfoalluminato adsorbe il 4,3% e l'ettringite assorbe il 5,9% il che sta ad indicare un effetto ritardante dell'ettringite. Dopo l'adsorbimento, si verifica una notevole variazione nelle dimensioni del reticolo del monosolfoalluminato [41]. Uno dei meccanismi di azione fluidificante ipotizzato può essere legato a un minore fabbisogno di acqua a seguito del ritardo nella formazione di ettringite e un calo nell'interdipendenza delle particelle di ettringite.

2.3.3. SILICATO TRICALCICO

L'idratazione del silicato tricalcico è ritardata dal ligninsolfonato. Aggiungendo lo 0,5% di ligninsolfonato di calcio viene inibita l'idratazione. La fig. 8 illustra le isoterme di adsorbimento-desorbimento del sistema C_3S -ligninsolfonato- H_2O [42]. Il rapido aumento iniziale di adsorbimento a basse concentrazioni di ligninsolfonato è dovuto alla formazione di C_3S idratato con elevata superficie specifica. A concentrazioni di circa lo 0,15% si verifica un calo seguito da un aumento oltre lo 0,3% di ligninsolfonato. A tali concentrazioni non ha luogo l'idratazione, ma l'aumento della superficie specifica per effetti dispersivi dà luogo all'adsorbimento. Si ha reversibilità solo parziale durante il desorbimento, lasciando intuire l'esistenza di un complesso superficiale a legame forte comprendente C_3S , ligninsolfonato e H_2O . Un complesso del genere può dare luogo a ritardo nell'idratazione del C_3S .

Che la pasta di C_3S idratato adsorba irreversibilmente quantitativi notevoli di ligninsolfonato lo si può desu-



9 - Isoterme di adsorbimento-desorbimento di CLS sul C_3S idratato in mezzo acquoso

9 - Adsorption-desorption isotherms of CLS on hydrated C_3S in aqueous medium

effect of lignosulfonate on the initial reaction between C_3A and gypsum to form ettringite, most investigations show that the conversion of ettringite to monosulfaluminate is retarded. Adsorption of lignosulfonate on sulfoaluminate has shown that monosulfaluminate adsorbs 4,3% and ettringite adsorbs 5,9%, indicating a retarding effect on ettringite. Considerable variation in the lattice dimensions occurs in the monosulfaluminate after adsorption [41]. One of the suggested mechanisms of the plasticizing action may be related to a lower water demand caused by the retardation of ettringite formation and a decrease in the interlocking of the ettringite particles.

2.3.3. TRICALCIUM SILICATE

The hydration of tricalcium silicate is retarded by lignosulfonate. At 0,5% calcium lignosulfonate addition, the hydration is inhibited. Adsorption-desorption isotherms of the C_3S - lignosulfonate - H_2O system are plotted in fig. 8 [42]. The initial steep increase in adsorption at low concentrations of lignosulfonate is due to the formation of high surface area hydrated C_3S . At concentrations of about 0,15% a decrease occurs, followed by an increase beyond 0,3% lignosulfonate. There is no hydration at these concentrations but increased surface area from dispersion effects is responsible for adsorption. There is only partial reversibility during desorption, indicating the existence of a strongly bound surface complex involving C_3S , lignosulfonate and H_2O . Such a complex may cause retardation of hydration of C_3S .

That the hydrated C_3S paste adsorbs irreversibly substantial amounts of lignosulfonate may be concluded

mere dalle isoterme di adsorbimento al C_3S completamente idratato (fig. 9). A differenza della fase anidra di C_3S , il C_3S idratato adsorbe il ligninsolfonato di calcio anche in mezzo non acquoso. Questi risultati lasciano intuire che l'effetto ritardante comporta una reazione tra ligninsolfonato e la superficie del C_3S che si idrata.

2.3.4. ALLUMINATO TRICALCICO - SILICATO TRICALCICO

La fase di C_3A adsorbe quantità superiori di ligninsolfonato che non il C_3S quando viene esposto a soluzioni acquose di ligninsolfonato. Pertanto, nel sistema $C_3S - C_3A - H_2O$, il C_3A che si idrata può servire da serbatoio per il ligninsolfonato. Quando il ligninsolfonato viene addizionato qualche minuto dopo l'acqua si ha un maggiore ritardo dell'idratazione del C_3S . Ciò significherebbe che la fase idrata del C_3A adsorbe una minore quantità di ligninsolfonato e lascia quantità superiori dell'additivo nella fase liquida per il ritardo dell'idratazione del C_3S .

In questo sistema, l'influenza dei riduttori di acqua organici come il gluconato di sodio è simile a quella del ligninsolfonato.

2.3.5. CEMENTO PORTLAND

L'effetto del ligninsolfonato sul cemento dipende non soltanto dalle quantità di C_3A e C_3S , ma anche dagli alcali, dall' SO_3 , dalla granulometria del cemento ecc. In base a questi e altri fattori, è possibile ritardare o accelerare l'inizio della presa, ma la fine risulta generalmente ritardata.

L'accelerazione iniziale della presa viene promossa in cementi con elevati rapporti alluminato/ SO_3 . Nei primi tempi, a causa dell'adsorbimento del ligninsolfonato sul C_3S , non viene liberato il $Ca(OH)_2$ e viene aumentata la velocità di formazione dell'ettringite. Ciò comporta che la reazione $C_3A +$ gesso per la formazione dell'ettringite sia più rapida di quella contenente il $Ca(OH)_2$.

2.4. Superfluidificanti

I normali riduttori di acqua diminuiscono il fabbisogno di acqua da parte del cemento di circa il 10-15%, mentre i superfluidificanti sono in grado di ridurre la quantità di acqua richiesta di circa il 30%. La maggior parte dei superfluidificanti sono a base di melamina solfonata-formaldeide (SMF), naftalene solfonato-formaldeide (SNF) e ligninsolfonati modificati. L'azione dei riduttori di acqua comporta l'adsorbimento e la dispersione nel sistema cemento-acqua. Analogamente, quando vengono impiegati dei superfluidificanti, hanno luogo una effettiva interazione di superficie e una dispersione del cemento.

Uno studio condotto sulla velocità e sulla quantità di adsorbimento dei superfluidificanti sul cemento e sui composti del cemento ha fornito dei dati sulle caratteristiche reologiche, di presa e di idratazione.

from adsorption isotherms on the completely hydrated C_3S (fig. 9). Even in the non-aqueous medium, the hydrated C_3S , unlike the anhydrous C_3S phase, adsorbs calcium lignosulfonate. These results suggest that the retarding effect involves a reaction of lignosulfonate with the hydrating C_3S surface.

2.3.4. TRICALCIUM ALUMINATE - TRICALCIUM SILICATE

The C_3A phase adsorbs larger amounts of lignosulfonate than C_3S when exposed to aqueous solutions of lignosulfonate. Therefore, in the $C_3S - C_3A - H_2O$ system, hydrating C_3A may act as a sink for lignosulfonate. When lignosulfonate is added a few minutes after water has come into contact with cement, the hydration of C_3S is retarded more strongly. This would mean that the hydrated C_3A phase adsorbs less lignosulfonate and leaves larger amounts of the admixture in the solution phase for retardation of C_3S hydration.

The influence of organic water reducers such as Na-gluconate in this system is similar to that of lignosulfonate.

2.3.5. PORTLAND CEMENT

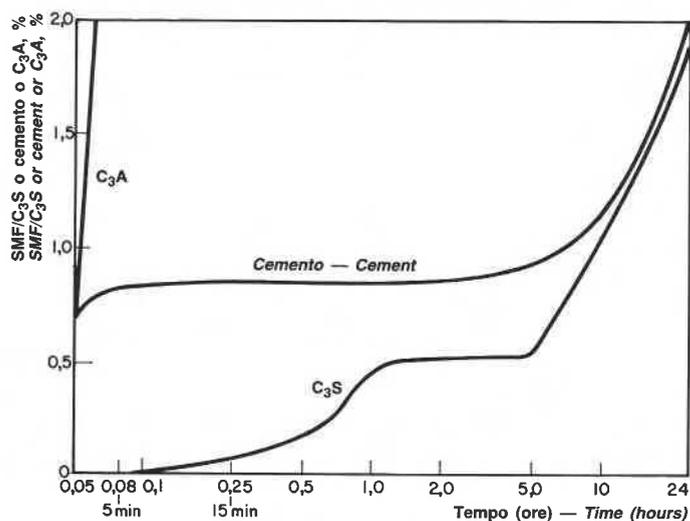
The effect of lignosulfonate on cement depends not only on the amounts of C_3A and C_3S but also on the alkalis, the SO_3 , the particle size of cement, etc. Depending on these factors and others, early set may be retarded or accelerated but the final set is generally retarded.

The early acceleration of set is promoted in cements with higher aluminate/ SO_3 ratios. At early times, due to the adsorption of lignosulfonate on C_3S , $Ca(OH)_2$ is not released and the rate of formation of ettringite is increased. This implies that the $C_3A +$ gypsum reaction to form ettringite is faster than that containing $Ca(OH)_2$.

2.4. Superplasticizers

Normal water reducers decrease the water requirements of concrete by about 10-15%, whereas superplasticizers are capable of reducing the required water by about 30%. Most superplasticizers are based on sulfonated melamine formaldehyde (SMF), sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) and modified lignosulfonates. The action of water reducers involves adsorption and dispersion in the cement-water system. Similarly, effective surface interaction and dispersion of cement occur when superplasticizers are used.

A study of the rate and amount of adsorption of superplasticizers on cement and cement compounds has provided some information on the rheological, setting and hydration characteristics.



10 - Adsorbimento di SMF su cemento, C₃S e C₃A

10 - Adsorption of SMF on cement, C₃S and C₃A

2.4.1. ALLUMINATO TRICALCICO

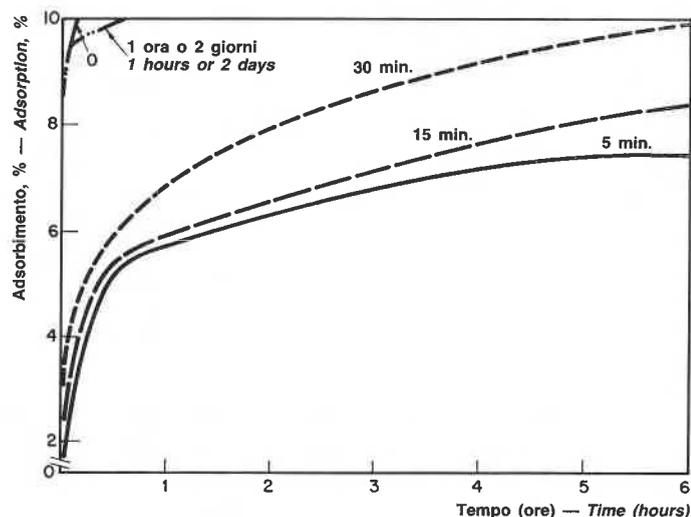
Gli studi di calorimetria a conduzione sull'idratazione di C₃A in presenza di SMF indicano che l'idratazione è ritardata.

La fig. 10 confronta la velocità e la quantità di adsorbimento del SMF sul C₃A, C₃S e cemento in mezzo acquoso [43]. L'adsorbimento del SMF sul C₃A ha luogo non appena viene in contatto con la soluzione. La quantità e la velocità di adsorbimento sul C₃A superano di gran lunga quelle sul C₃S o sul cemento Portland. Anche l'alluminato idrato esagonale adsorbe grandi quantitativi di SMF, però la velocità di adsorbimento è inferiore a quella del C₃A. In mezzo non acquoso, l'adsorbimento è zero sul C₃A mentre piccole quantità di SMF vengono adsorbite dalla fase esagonale. L'adsorbimento è irreversibile, e questo dimostra che tra il C₃A che si idrata e il SMF ha luogo una interazione chimica. In questo modo il ritardo del C₃A si può spiegare con il forte adsorbimento del SMF sulla superficie del C₃A che si sta idratando.

2.4.2. ALLUMINATO TRICALCICO - GESSO

I risultati riportati relativi alla velocità di idratazione della miscela C₃A + gesso contenente superfluidificanti sono contraddittori. Sono state riferite tutte e tre le possibilità, ossia accelerazione, ritardo e effetti neutri. La velocità di idratazione e gli effetti di interconversione in questo sistema notoriamente dipendono dai tipi di C₃A e gesso e dalle loro proporzioni e dai metodi di idratazione. Esiste tuttavia concordanza di vedute circa il fatto che la conversione di ettringite in monosolfoalluminato viene ritardata dai superfluidificanti. Sono state studiate le possibili interazioni nel sistema.

E' stato studiato l'adsorbimento di SMF sul sistema



11 - Adsorbimento di SMF su C₃A + gesso preidratato per periodi diversi

11 - Adsorption of SMF on C₃A + gypsum prehydrated for different periods

2.4.1. TRICALCIUM ALUMINATE

Conduction calorimetric studies of the hydration of C₃A in the presence of SMF indicate that hydration is retarded.

Figure 10 compares the rate and amount of adsorption of SMF on C₃A, C₃S and cement in an aqueous medium [43]. Adsorption of SMF on C₃A occurs as soon as the solution comes into contact with it. The amount and rate of adsorption on the C₃A phase far exceeds those on C₃S or portland cement. Even the hexagonal aluminato hydrate adsorbs large amounts of SMF but the rate of adsorption is lower than that on C₃A. In a non-aqueous medium adsorption is nil on C₃A but small amounts of SMF are adsorbed by the hexagonal phase. Adsorption is irreversible, indicating that a chemical interaction occurs between the hydrating C₃A and SMF. Thus, the retardation of C₃A may be explained by strong adsorption of SMF on the hydrating C₃A surface.

2.4.2. TRICALCIUM ALUMINATE - GYPSUM

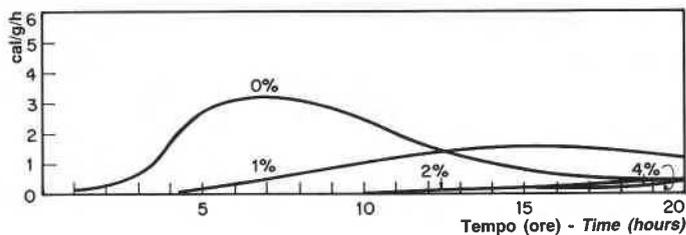
The reported results on the rate of hydration of C₃A + gypsum mixture containing superplasticizers are contradictory. All three possibilities, viz., acceleration, retardation and neutral effects, have been reported. The rate of hydration and interconversion effects in this system are known to depend on the types of C₃A and gypsum and on their proportions and methods of hydration. There is, however, unanimity that the conversion of ettringite to monosulfoaluminato is retarded by superplasticizers. The possible interactions in the system have been investigated.

Adsorption of SMF has been studied on the C₃A + gyp-

C_3A + gesso preidratato per vari periodi (fig. 11) [44]. La miscela non preidratata adsorbe quasi tutto il SMF addizionato nel giro di pochi minuti. La velocità e la quantità di adsorbimento sono inferiori per la miscela preidratata per 5-30 minuti. In questi campioni, si formano prodotti sulla superficie del C_3A di modo che si abbassa la diffusione del SMF. E' possibile che, concesso un tempo sufficiente, possa essere adsorbito tutto il SMF. Dalle sei ore ai due giorni le fasi principali presenti sono il monosolfoalluminato e il C_3A . Ci sono prove che lasciano ritenere che il monosolfoalluminato adsorba una quantità notevole di superfluidificante [45]. Il potenziale zeta, inoltre, aumenta con l'aumentare dell'adsorbimento. In altri termini, aumentano le forze repulsive con l'aumentare della quantità di adsorbimento. Gli esperimenti di desorbimento indicano che il SMF viene adsorbito in modo irreversibile. Sembra che si verifichi un'interazione chimica o chimica superficiale tra il C_3A o la miscela C_3A -gesso che si idratano e il SMF. L'effetto dispersivo accresciuto del superfluidificante addizionato pochi minuti dopo l'aggiunta di acqua di miscelazione al calcestruzzo si può spiegare nel modo seguente. Quando viene aggiunto contemporaneamente all'acqua di miscelazione, il superfluidificante si lega rigidamente in quantità notevoli alla miscela C_3A -gesso, lasciando solo quantità ridotte per la dispersione delle fasi di silicato. Nell'aggiunta ritardata, l'additivo viene adsorbito in misura minore sui prodotti di idratazione del C_3A e rimangono quantità di additivo sufficienti nella soluzione per promuovere la dispersione delle fasi di silicato e abbassare la viscosità del sistema.

2.4.3. SILICATO TRICALCICO

Nella fig. 12 sono illustrate le curve di calorimetria a conduzione del C_3S idratato in presenza dello 0%, 1%, 2% e 4% di SMF. Aggiungendo SMF, sia il periodo di induzione che i picchi vengono spostati a tempi successivi, indicando un notevole effetto ritardante. Gli studi termici condotti confermano inoltre che la formazione di $Ca(OH)_2$ viene ritardata in presenza di SMF. Le caratteristiche di idratazione del C_3S in presenza di SMF possono essere influenzate dagli effetti di adsorbimento. Le caratteristiche di adsorbimento del C_3S esposto a una soluzione acquosa di SMF sono indicate nella fig. 10. Durante la prima ora si verifica un limi-



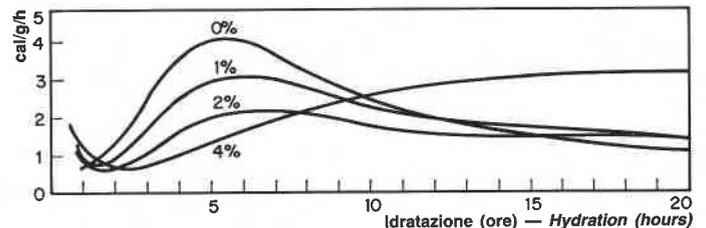
12 - Curve di calorimetria a conduzione di C_3S idratato in presenza di SMF

12 - Conduction calorimetric curves of C_3S hydrated in the presence of SMF

sum system prehydrated for various periods (fig. 11) [44]. The mixture that is not prehydrated adsorbs almost all added SMF within a few minutes. The rate and amount of adsorption are lower for the mixture prehydrated for 5-30 min. In these samples, products are formed on the surface of C_3A so that diffusion of SMF is lowered. It is possible that in a given sufficient time all SMF will be adsorbed. At six hours to two days the main phases present are the low sulfoaluminate and C_3A . There is evidence that low sulfoaluminate adsorbs a large amount of superplasticizer [45]. The zeta potential is also increased as the adsorption increases. In other words, the repulsive forces are increased as the amount of adsorption increases. Desorption experiments show that SMF is irreversibly adsorbed. A surface chemical or chemical interaction seems to occur between the hydrating C_3A or C_3A - gypsum mixture with SMF. The enhanced dispersion effect of superplasticizer added a few minutes after mixing water is added to concrete can be explained as follows. Where it is added along with the mixing water, the superplasticizer is rigidly attached in substantial amounts to C_3A -gypsum mixture, leaving only small amounts for dispersion of the silicate phases. In late addition, the admixture is adsorbed to a lesser extent on C_3A hydration products and there will be enough of the admixture left in the solution to promote dispersion of the silicate phases and to lower the viscosity of the system.

2.4.3. TRICALCIUM SILICATE

The conduction calorimetric curves of C_3S hydrated in the presence of 0, 1, 2 and 4% SMF are shown in fig. 12. By the addition of SMF, both the induction period and the peaks are shifted to later times, indicating a substantial retardation effect. Thermal studies also confirm that the formation of $Ca(OH)_2$ is delayed in the presence of SMF. Hydration characteristics of C_3S in the presence of SMF may be influenced by the adsorption effects. The adsorption characteristics of C_3S exposed to an aqueous solution of SMF are plotted in fig. 10. In the first hour, a small amount of adsorption (0,5%) occurs on the surface of hydrating



13 - Curve di calorimetria a conduzione del cemento Portland idratato in presenza di SMF

13 - Conduction calorimetric curves of portland cement hydrated in the presence of SMF

tato adsorbimento (0,5%) sulla superficie del C_3S che si idrata e ciò può essere causa del ritardo dell'idratazione del C_3S .

L'ulteriore adsorbimento dopo cinque ore può essere dovuto sia all'aumentata dispersione di particelle di C_3S che al C_3S idratato. Dato l'aumento della superficie creata dalla dispersione, diminuisce gradualmente la concentrazione di SMF per unità di superficie specifica e ciò può indurre l'idratazione dopo qualche ora.

2.4.4. CEMENTO

Le interazioni dei superfluidificanti con C_3S , C_3A e componenti di C_3A + gesso sono già state descritte. Le interazioni nel sistema completo del cemento sono molto più complesse in quanto, in aggiunta agli effetti di interferenza dei silicati e degli alluminati, anche gli alcali e l' SO_3 occupano un ruolo di rilievo.

L'effetto dello 0%, 1%, 2% e 4% di SMF sull'idratazione del cemento si può studiare mediante calorimetria a conduzione (fig. 13). L'innalzamento che rappresenta la reazione accelerata del C_3S viene ridotto o ritardato in presenza del superfluidificante. Anche il periodo di induzione viene esteso da una a due ore. Il C_3S puro viene ritardato dal SMF con maggiore efficacia che non il cemento. Nel cemento le componenti C_3A e C_4AF adsorbono rapidamente notevoli quantitativi di SMF, per cui rimangono disponibili soltanto limitate quantità di SMF nella fase acquosa per ritardare l'idratazione del C_3S .

La quantità di adsorbimento del SMF sul cemento varia con la durata dell'esposizione alla soluzione (fig. 10). Nel giro di pochi secondi si verifica un rapido aumento nell'adsorbimento dovuto alle componenti C_3A - C_4AF nel cemento. Non si ha ulteriore adsorbimento per circa quattro o cinque ore, dopo di che esso aumenta in maniera continua. L'adsorbimento oltre le cinque ore è prevalentemente dovuto al C_3S che si idrata. Questi risultati lasciano intuire che nella dispersione del cemento e nel ritardo dell'idratazione del cemento sono coinvolti l'adsorbimento e l'interazione del SMF con i componenti del cemento.

La quantità di adsorbimento del superfluidificante sul cemento può essere rapportata alla lavorabilità. Con il superfluidificante SNF, i valori del minislump aumentano con l'aumentare della quantità di adsorbimento [46]. Le caratteristiche di adsorbimento del SNF su tre tipi di cemento rivelano il ruolo del C_3A e del gesso [44]. La figura 14 indica la quantità di adsorbimento del SNF che diminuisce come segue: Tipo III > Tipo I > Tipo II. I rapporti C_3A/SO_3 nei cementi seguono lo stesso andamento. Diventa chiaro che l'adsorbimento dipende dal contenuto di C_3A : a parità di lavorabilità, occorre una percentuale di superfluidificante superiore per il Tipo I che per il cemento di tipo V.

E' stato studiato lo sviluppo di potenziale zeta in sospensione di cemento, alite, C_3A e $Ca(OH)_2$ contenenti superfluidificanti. L'aggiunta di superfluidificante dà per risultato alti potenziali —ve. Questi si manife-

C_3S , and this may be responsible for the retardation of hydration of C_3S .

Further adsorption after five hours may be due both to the increased dispersion of C_3S particles and to hydrated C_3S . Because of the increased surface created by dispersion, the concentration of SMF per unit surface area is gradually decreased and this may promote hydration after a few hours.

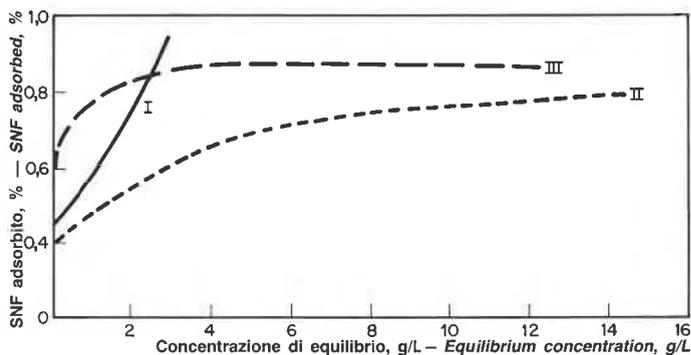
2.4.4. CEMENT

The interactions of superplasticizers with hydrating C_3S , C_3A and C_3A + gypsum components have already been described. The interactions within the cement system are much more complex because, in addition to the interfering effects of the silicates and aluminates, the alkalis and SO_3 also play an important role. The effect of 0, 1, 2 and 4% SMF on cement hydration can be studied by conduction calorimetry (fig. 13). The hump representing the accelerated reaction of the C_3S component is reduced or delayed in the presence of the superplasticizer. The induction period is also extended by one to two hours. Pure C_3S is retarded more effectively than cement by SMF. In cement the C_3A and C_4AF components rapidly adsorb large amounts of SMF, so that only low amounts of SMF are available in the aqueous phase to retard the hydration of the C_3S component.

The amount of adsorption of SMF on cement varies with length of exposure to the solution (fig. 10). Within a few seconds there is a steep increase in adsorption due to the C_3A - C_4AF components in the cement. Further adsorption does not occur for about four to five hours, after which it increases continuously. Adsorption beyond about five hours is mainly due to the hydrating C_3S component. These results suggest that adsorption and interaction of SMF with the cement components are involved in the dispersion of cement and the retardation of cement hydration.

The amount of adsorption of superplasticizer on cement can be related to workability. With the SNF superplasticizer, the minislump values increase as the amount of adsorption increases [46]. The adsorption characteristics of SNF on three types of cement reveal the role of C_3A and gypsum [44]. Figure 14 gives the amount of adsorption of SNF, which decreases as follows: Type III > Type I > Type II. The C_3A/SO_3 ratios in the cements follow the same trend. That adsorption is dependent on C_3A content becomes clear: for the same workability, a higher dosage of superplasticizer is required for Type I than for Type V cement.

Zeta potential development in suspensions of cement, alite, C_3A and $Ca(OH)_2$ containing superplasticizers has been studied. Addition of superplasticizer results in large —ve potential. Large —ve potentials also occur

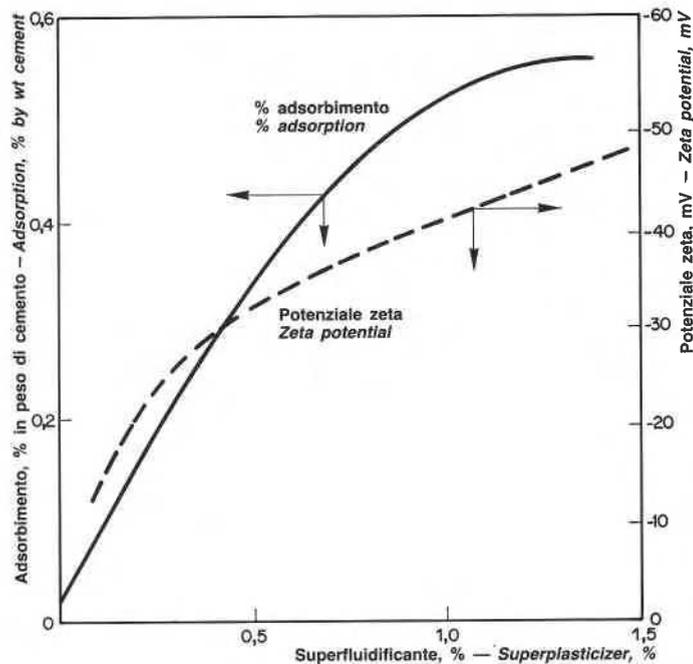


14 - Caratteristiche di adsorbimento di naftalen-solfonati condensati con formaldeide per tre tipi di cemento

14 - Adsorption characteristics of sulfonated naphthalene formaldehyde for three types of cement

15 - Influenza del superfluidificante sulla quantità di adsorbimento e potenziale zeta

15 - Influence of superplasticizer on the amount of adsorption and zeta potential



stano anche in sospensioni contenenti C_3A + gesso. E' stata avanzata l'ipotesi che un certo numero di gruppi solfonici legati al polimero vengano adsorbiti e provochino la dispersione. Sono stati compiuti dei tentativi per trovare una correlazione tra potenziale zeta ed adsorbimento. In linea generale, sia l'adsorbimento che i valori di potenziale zeta aumentano con l'aumentare della concentrazione di superfluidificante al cemento (fig. 15) [47].

Il meccanismo del ritardo di idratazione e persino della dispersione può non essere interamente dovuto all'effetto adsorbente degli anioni. Nel superfluidificante SNF contenente cationi NH_4 , Co, Mn, Li e Ni, il tempo di sviluppo del massimo calore è 12,7 h con NH_4 e soltanto 9,25 h con Ni [48]. Non sono stati ancora compresi appieno i ruoli relativi dei cationi nei superfluidificanti.

2.4.5. PERDITA DI LAVORABILITA'

La lavorabilità superiore al normale del calcestruzzo contenente un superfluidificante viene mantenuta per circa 30-60 minuti, dopo di che cala il valore di cedimento al cono. I fattori che determinano la perdita di lavorabilità sono: cedimento al cono iniziale, tipo e quantità di superfluidificante, tipo e quantità di cemento, tempo di aggiunta del superfluidificante, umidità, temperatura, criteri di miscelazione e presenza di altri additivi nella miscela.

La composizione chimica e mineralogica del cemento è un fattore che contribuisce a determinare la velocità di perdita di lavorabilità, ma il meccanismo non è chiaro nei suoi dettagli. Durante il periodo nel quale si verifica la perdita di lavorabilità, la fase C_3A reagisce con il gesso. Il prodotto si sviluppa in una struttura cristallina. La quantità di C_3A che ha reagito col

in suspensions containing C_3A + gypsum. It has been suggested that a certain number of sulfonic groups linked to the polymer are adsorbed and cause dispersion. Attempts have been made to find a correlation between zeta potential and adsorption. Generally, both adsorption and zeta potential values increase as the concentration of superplasticizer added to cement is increased (fig. 15) [47].

The mechanism of retardation of hydration and even dispersion may not be entirely due to the adsorption effect of the anions. In SNF superplasticizer containing NH_4 , Co, Mn, Li and Ni cations, the time for the development of maximum heat is 12,7 h with NH_4 , and only 9,25 h with Ni [48]. The relative roles of cations in the superplasticizers are not well understood.

2.4.5. SLUMP LOSS

Higher-than-normal workability of concrete containing a superplasticizer is maintained for about 30-60 min., after which the slump value decreases. The factors that determine slump loss are: initial slump, type and amount of superplasticizer, type and amount of cement, time of addition of superplasticizer, humidity, temperature, mixing criteria and the presence of other admixtures in the mix.

The chemical and mineralogical composition of cement is a factor determining the rate of slump loss but the detailed mechanism is not clear. In the period during which slump loss is occurring, the C_3A phase reacts with gypsum. The product develops into a crystalline structure. The extent of reaction of C_3A and gypsum and the crystalline form of the product could have an

gesso e la forma cristallina del prodotto potrebbero avere un effetto importante sulla lavorabilità del calcestruzzo. L'aggiunta di superfluidificante intensifica la reazione iniziale tra C_3A e gesso. Anche gli alcali intensificano questa reazione. Secondo Hattori [49], la coagulazione delle particelle ha un ruolo più importante che non il legame chimico nelle perdite di lavorabilità. Esperimenti condotti sul sistema $C_3S - SMF - H_2O$ hanno dimostrato che in questo sistema si verifica una perdita rapida di lavorabilità [50]. Così occorre tenere conto anche del contributo della fase C_3S . Tutti questi meccanismi comportano qualche sorta di interazione con il superfluidificante.

Uno dei metodi per il mantenimento della lavorabilità nel calcestruzzo superfluidificato consiste nell'aggiungere ritardanti al cemento, come ad esempio il gluconato di calcio [51]. Il ritardante, pur non interferendo con la dispersione provocata dal superfluidificante, può essere adsorbito dalle componenti del cemento influenzando i processi chimici o fisici che causano l'agglomerazione o il concatenamento delle particelle del cemento.

2.5. Agenti aeranti

L'azione di trascinarsi dell'aria notoriamente coinvolge l'adsorbimento alle interfacce aria-acqua o solido-acqua. Gli ioni solubili tensioattivi vengono adsorbiti sulle particelle del cemento rendendole idrofobe, per cui, a mano a mano che si formano le bolle durante la miscelazione, esse aderiscono al cemento. Questo processo stabilizza le bolle, impedendone la coalescenza. Anche la riduzione della tensione superficiale può stabilizzare le bolle. Agenti aeranti anionici, come il resinato di sodio vinsol, reagiscono con il $Ca(OH)_2$ che si forma nell'idratazione del cemento dando luogo a un precipitato di sale di calcio. Non esiste concordanza di vedute circa l'effetto della precipitazione sul trascinarsi dell'aria. Il precipitato che si forma attorno alla superficie della bolla può contribuire a stabilizzare le bolle e impedire la coalescenza. Se tutto l'agente viene precipitato, non rimane nulla per ridurre la tensione di superficie ai fini della stabilizzazione delle bolle d'aria.

Bruere [52], tuttavia, ha riscontrato che durante il processo di miscelazione si ridissolvono notevoli quantitativi del tensioattivo di calcio già precipitato, andando a sostituire gli ioni del tensioattivo solubile che vengono adsorbiti. Ciò comporta che l'azione di trascinarsi dell'aria nel calcestruzzo contenente agenti anionici è dovuta all'azione degli ioni tensioattivi solubili.

Quando gli agenti aeranti vengono impiegati con altri additivi, l'interazione tra gli additivi e la loro interazione con il cemento diventano importanti ai fini della compatibilità. Il cloruro di calcio non andrebbe miscelato con un agente aerante, ma dovrebbe essere addizionato separatamente al calcestruzzo. Mescolando insieme questi due additivi ha luogo una precipitazione che diminuisce l'efficacia del trattamento [53]. Quando viene impiegato calcestruzzo di cenere volante potrà

important effect on the workability of concrete. Addition of superplasticizer enhances the initial reaction between C_3A and gypsum. Alkalies also enhance this reaction. According to Hattori [49], coagulation of the particles plays a more important role than the chemical bonding in slump losses. Experiments on the $C_3S - SMF - H_2O$ system have shown that rapid loss of slump occurs in this system [50]. Thus the contribution of the C_3S phase should also be taken into account. All these mechanisms involve some sort of interaction with the superplasticizer.

One of the methods of maintaining the slump in superplasticized concrete is to add retarders, such as calcium gluconate, to cement [51]. The retarder, although not interfering with dispersion caused by the superplasticizer, may adsorb on the cement components, affecting the chemical or physical processes that cause agglomeration or interlocking of the cement particles.

2.5. Air-entraining agents

The air-entraining action is known to involve adsorption at the air-water or solid-water interfaces. The soluble surfactant ions are adsorbed on cement particles making them hydrophobic, so that as bubbles are generated during mixing, they adhere to cement. This process stabilizes bubbles, preventing their coalescence. Lowering of the surface tension may also stabilize bubbles. Anionic air-entraining agents such as sodium vinsol resinate react with $Ca(OH)_2$ formed in cement hydration to form a precipitate of Ca salt. There is no general agreement on the effect of precipitation on air-entrainment. The precipitation forming around the bubble surface may help to stabilize the bubbles and prevent coalescence. If all the agent is precipitated then nothing will be left to lower the surface tension for the stabilization of air bubbles.

Bruere [52], however, found that during the mixing process appreciable amounts of the precipitated calcium surfactant redissolve to replace the soluble surfactant ions, which are adsorbed. This implies that the air-entrainment action in concrete containing anionic agents is due to the action of soluble surfactant ions.

When air-entraining agents are used with other admixtures, the interaction between the admixtures and their interaction with the cement become important for compatibility purposes. Calcium chloride should not be mixed with an air-entraining agent but should be added separately to concrete. When these two admixtures are mixed together, a precipitation occurs, rendering the admixture less effective [53]. In the use of fly-ash concrete, excessive amounts of air-entrain-

risultare necessario aggiungere quantità eccessive di agente aerante in rapporto alla quantità di aria richiesta, specialmente se tale cenere contiene del carbonio libero. Il carbonio, avendo un'elevata superficie specifica, adsorbe notevoli quantità di agente aerante.

Esistono pochi dati pubblicati sugli effetti degli agenti aeranti sull'idratazione del cemento. Sembra che gli agenti non-ionici non influenzino l'idratazione. E' stato scritto che un agente aerante a base di oleato di sodio ritarda la formazione di ettringite e monosolfato a causa della formazione di uno strato impermeabile di un sale oleato di calcio-alluminato idrato. Anche i tensioattivi anionici ad alta concentrazione possono ritardare l'idratazione del C_3S [54].

2.6. Additivi vari

Qui di seguito vengono esaminati diversi tipi di additivi che non rientrano in nessuna delle categorie sopra citate. La maggiore parte della loro azione nel calcestruzzo è legata alle interazioni chimiche.

2.6.1. ADDITIVI PRODUTTORI DI GAS

Questi additivi vengono impiegati per ridurre l'espansione del calcestruzzo in stato plastico o indurito. A questo fine vengono utilizzati diversi metalli, come Al, Mg e Zn. Questi metalli reagiscono con gli alcali del cemento producendo H_2 .

L'espansione del calcestruzzo nello stato indurito può essere ottenuta usando limatura di ferro contenente agenti ossidanti. L'arrugginimento è una reazione ossidante. Altri agenti produttori di espansione comprendono $C_4A_3S + CaSO_4 + CaO$, monosolfoalluminato + gesso, e CaO . Il loro ruolo dipende dalla produzione di ettringite o $Ca(OH)_2$.

2.6.2. IMPERMEABILIZZANTI

L'azione di alcune di queste formulazioni dipende dalle interazioni chimiche. Una consiste nel rivestire il calcestruzzo con stearati, che reagiscono con il $Ca(OH)_2$ formatosi negli impasti cementizi, formando stearato di calcio. Questo composto riveste la superficie dei pori e funge da impermeabilizzante.

2.6.3. ADDITIVI FLOCCULANTI

Questi additivi vengono impiegati per ridurre il trasudamento e l'efflorescenza nel calcestruzzo. Polielettroliti, come il poliacrilato di sodio, vengono utilizzati a tale fine. Il meccanismo della loro azione si basa sull'interazione di gruppi con carica nella catena con le particelle di cemento. L'adsorbimento e il collegamento delle particelle di cemento danno per risultato l'effetto flocculante.

2.6.4. INIBITORI DI CORROSIONE

Viene suggerito l'impiego di vari composti nel calcestruzzo per ritardare o inibire la corrosione dell'armatura. Gli inibitori anodici consistono in nitrito di Ca/Na, benzoato di sodio, ecc. Il meccanismo della loro

ing agent may have to be added for the required amount of air, especially if the fly-ash contains some free carbon. The carbon, being of high surface area, adsorbs a considerable amount of air-entraining agent.

There is little published data available on the effect of air-entraining agents on the hydration of cement. Non-ionic agents do not appear to influence the hydration. A sodium oleate-based air-entraining agent is reported to retard ettringite and monosulfate formation due to the formation of an impermeable layer of a calcium oleate-aluminate hydrate salt. At high dosages anionic surfactants may also retard C_3S hydration [54].

2.6. Miscellaneous admixtures

Several types of admixtures which do not fall under any of the above categories will be examined below. Most of their action in concrete is related to chemical interactions.

2.6.1. GAS-PRODUCING ADMIXTURES

These admixtures are used to reduce expansion of concrete in plastic or hardened state. A variety of metals such as Al, Mg and Zn are used for this purpose. These metals react with the alkali in the cement to produce H_2 .

Expansion of concrete in the hardened state may be achieved by using iron filings containing rust-promoting agents. Rusting is an oxidation reaction. Other expansion-producing agents include $C_4A_3S + CaSO_4 + CaO$, monosulfoaluminate + gypsum, and CaO . Their role depends on the production of ettringite or $Ca(OH)_2$.

2.6.2. WATERPROOFERS

Action of some of these formulations depends on chemical interactions. One of them consists of coating concrete with stearates, which react with the $Ca(OH)_2$ formed in cement pastes, forming calcium stearate. This compound coats the surface of the pores and acts as a waterproofer.

2.6.3. FLOCCULATING ADMIXTURES

These admixtures are used to decrease bleeding and laitance in concrete. Polyelectrolytes such as sodium polyacrylate are used. The mechanism of their action is based on the interaction of charged groups in the chain with cement particles. Adsorption and linking of cement particles result in the flocculating effect.

2.6.4. CORROSION INHIBITORS

Several compounds are suggested for use in concrete to retard or inhibit corrosion of the reinforcement. Anodic inhibitors consist of Ca/Na nitrite, sodium benzoate, etc. The mechanism of their action may be rela-

azione può essere legato all'ossidazione dell'ossido ferroso con formazione di uno strato protettivo sull'acciaio.

2.6.5. PIGMENTI

Si usano vari tipi di pigmenti per produrre calcestruzzo colorato. Alcuni di questi, come il blu oltremare, possono anche aumentare la resistenza del calcestruzzo. Il blu oltremare ha elevata capacità di scambio cationico. Si è riscontrato che aggiungendo il blu oltremare al cemento, esso reagiva con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [59]. La resistenza aumentò da 1400 a 2390 lb/in² (9,7 a 16,5 MPa) a 7 giorni aggiungendo il 15% di blu oltremare.

2.6.6. ADDITIVI ANTIGELO

Questi additivi vengono usati nell'Unione Sovietica per opere in calcestruzzo a temperature basse fino a -30°C . Alcuni di questi additivi (NaNO_2 e NaNO_3) abbassano il punto di congelamento della fase liquida ed alcuni ($\text{KOH} + \text{CaCl}_2$, carbamide, nitrito) fungono da acceleranti. Risulta che gli additivi acceleranti interagiscano con i costituenti del cemento. L'azione accelerante sul C_3S può comportare la nucleazione e l'incorporazione nello stesso C_3S . Alcuni di questi additivi (carbamidi e NH_3) formano sali complessi con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il ritardo della reazione per azione di alcuni di loro può comportare l'adsorbimento sul C_3S mentre questo si idrata. E' noto che complessi come l'idrossicloruro, l'idrossinitrito e l'idrossinitrato di calcio si formano con alcuni di questi additivi.

2.6.7. INIBITORI DI REAZIONE ALCALI-AGGREGATO

Alcuni aggregati nel calcestruzzo sono soggetti a reazione espansiva per interazione di silice e alcali. E' stata proposta l'addizione di sali di litio e di bario per ridurre tali espansioni deleterie. Uno dei meccanismi che agiscono in questo sistema è la reazione di questi sali con idrossidi alcalini e silice per formare silicati di Li o Ba insolubili che non si imbevono di acqua gonfiandosi.

3. AGGIUNTE

3.1. Cemento modificato con polimeri

Il cemento modificato con polimeri si ottiene mescolando o un polimero o un monomero in forma dispersa, di polvere o liquida, al cemento fresco e successivamente maturandolo. I lattici polimerici come lo stirolo-butadiene, estere poliacrilico, polivinilacetato e altri sono stati impiegati con successo nella tecnologia del calcestruzzo.

Non sono disponibili molti dati sull'interazione tra i polimeri e il cemento durante l'idratazione. Nella malta e nel calcestruzzo modificati con lattice si ritarda la presa e ciò viene attribuito all'adsorbimento del polimero sulla superficie del cemento. Anche l'idratazione del cemento può essere ritardata [44].

ted to oxidation of ferrous oxide to form a protective layer on steel.

2.6.5. PIGMENTS

Various types of pigments are used to produce colored concrete. Some of them, such as ultramarine blue, may also increase the strength of concrete. Ultramarine blue has a high cation exchange capacity. Added to cement, ultramarine blue was found to react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [59]. The strength increased from 1400 to 2390 lb/in² (9,7 to 16,5 MPa) at 7 days by the addition of 15% ultramarine blue.

2.6.6. ANTIFREEZING ADMIXTURES

These admixtures are used in the Soviet Union for cold weather concrete operations down to -30°C . Some of these admixtures (NaNO_2 and NaNO_3) lower the freezing point of the liquid phase and some of them ($\text{KOH} + \text{CaCl}_2$, carbamide, nitrite) act as accelerators. The accelerating admixtures are known to interact with the constituents of cement. Their accelerating action on C_3S may involve nucleation and incorporation in the hydrating C_3S . Some of these admixtures (carbamides and NH_3) form complex salts with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The retardation of reaction by some of them may involve adsorption on the hydrating C_3S . Complexes such as calcium-hydroxychloride, -hydroxy nitrite and -hydroxy nitrate are known to form with some of these admixtures.

2.6.7. ALKALI-AGGREGATE REACTION INHIBITORS

Some aggregates in concrete are prone to an expanding reaction by the interaction of silica and alkali. Addition of lithium and barium salts has been advocated to reduce such deleterious expansions. One of the mechanisms operating in this system is the reaction of these salts with alkali hydroxide and silica to form insoluble Li or Ba silicates that do not imbibe water and swell.

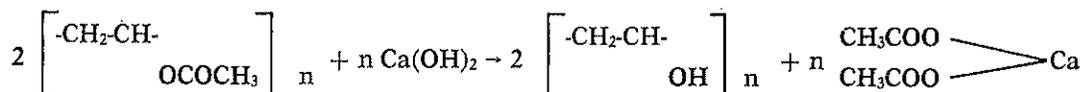
3. ADDITIONS

3.1. Polymer-modified cement

Polymer-modified cement is obtained by mixing either a polymer or a monomer in a dispersed, powdery or liquid form with fresh cement, and subsequent curing. Polymer latexes such as styrene-butadiene, polyacrylic ester, polyvinyl acetate and others have been employed with success in concrete technology.

Not much data are available on the interaction between the polymers and the hydrating cement. In latex-modified mortar and concrete, setting is delayed and this is attributed to the adsorption of the polymer by the cement surface. Hydration of cement may also be retarded [44].

In linea generale, la permeazione dell'acqua attraverso le malte modificate con lattice è inferiore a quella attraverso la malta non modificata. Tra i lattici come stirolo-butadiene, estere poliacrilico, polietilene-vinil acetato e polivinil acetato, quest'ultimo presenta la massima permeabilità all'acqua. Ciò si attribuisce all'idrolisi causata dalla reazione con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ come segue [55]:



Nei sistemi cemento-polimero premiscelati contenenti poliglicol e polivinil pirrolidone, sono state ottenute prove dell'interazione tra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e polimero [56]. Il grado di idratazione basato sulla stima del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ può dare valori inferiori in questi sistemi perché una parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è legato dal polimero. Nei sistemi contenenti metil metacrilato, il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ può reagire con il metacrilato. Nell'idratazione dei cementi anche molti altri polimeri possono interagire con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Un notevole sviluppo della resistenza nel cemento impregnato con polimero può comportare interazione superficiale tra il monomero/polimero e il cemento idratato. Occorrono ancora ulteriori indagini per stabilire tutto ciò che le interazioni tra polimeri e cemento comportano.

3.2. Materiali pozzolanici

L'effetto di aggiunte minerali come cenere volante, fumi di silice e cenere di riso si spiega con la loro reazione chimica con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formato durante l'idratazione del cemento Portland. Questa reazione dà per risultato un aumento della resistenza, una minore permeabilità, una migliore resistenza all'aggressione chimica e all'espansione alcali-aggregato.

Sono stati condotti numerosi lavori sugli effetti della cenere volante sulle proprietà dell'impasto cementizio. Dei lavori recenti hanno rivelato che nel cemento contenente fumi di silice la reazione tra calce e fumi di silice porta a modifiche microstrutturali. Negli impasti normali di cemento Portland non contenenti fumi di silice, in tutti i periodi di maturazione la porosità determinata con l'elio non si distingue da quelli per porosimetria Hg. Nella figura 16 viene fatto un confronto tra le porosità (Hg o He) di impasti cementizi contenenti lo 0%, 10% e 30% di fumi di silice e idratati per 1, 3, 7, 14, 28, 90 e 180 giorni a due rapporti

% Fumi di silice % Silica fume	Acqua/(cemento + Fumi di silice) water/(cement + Silica fume)	
	0,25	0,45
0	S ^I	S ^H
10	P ^I	P ^H ₁₀
30	P ^I ₃₀	P ^H

Generally, the water permeation through the latex-modified mortars is lower than that through the unmodified mortar. Of the latexes such as styrene-butadiene, polyacrylic ester, polyethylene vinyl acetate and polyvinyl acetate, the polyvinyl acetate has the greatest water permeability. This is attributed to the hydrolysis caused by the reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as follows [55]:

In premix-polymer cement systems containing polyglycol and polyvinyl pyrrolidone, evidence of interaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and polymer has been obtained [56]. The degree of hydration based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ estimation may give lower values in these systems because some $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is bound by the polymer. In systems containing methyl methacrylate, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ may react with the methacrylate. In hydrating cements many other polymers may also interact with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Substantial strength development in polymer-impregnated cement may involve surface interaction between the monomer/polymer with the hydrated cement. The full implications of interactions between polymers and cement have yet to be explored.

3.2. Pozzolanic materials

The effect of mineral additions such as fly-ash, silica fume, and rice husk ash is explained by their chemical reaction with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed during the hydration of portland cement. This reaction results in increased strengths, lower permeability, better resistance to chemical attack and alkali-aggregate expansion.

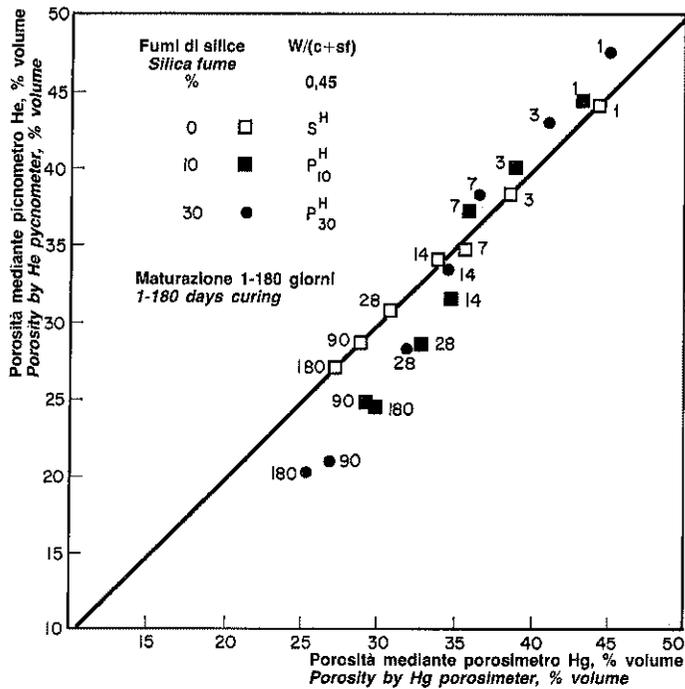
A large amount of work has been carried out on the effect of fly-ash on the properties of cement paste. Recent work has shown that in cement containing silica fume, the reaction between lime and silica fume results in microstructural changes. In normal portland cement pastes containing no silica fume, at all curing periods, the porosity determined by helium does not differ from that by Hg porosimetry. In Figure 16 the porosities (Hg or He) of cement pastes containing 0, 10 and 30% silica fume and hydrated for 1, 3, 7, 14, 28, 90 and 180 days at two water/solid ratios are com-

TABELLA III

Nomenclatura per miscele

TABLE III

Nomenclature for mixes



16 - Confronto di porosità determinate da picnometria He e porosimetria Hg su impasti di cemento-fumi di silice

16 - Comparison of porosities determined by He pycnometry and Hg porosimetry on cement-silica fume pastes

17 - Struttura porosa dell'impasto cementizio contenente fumi di silice

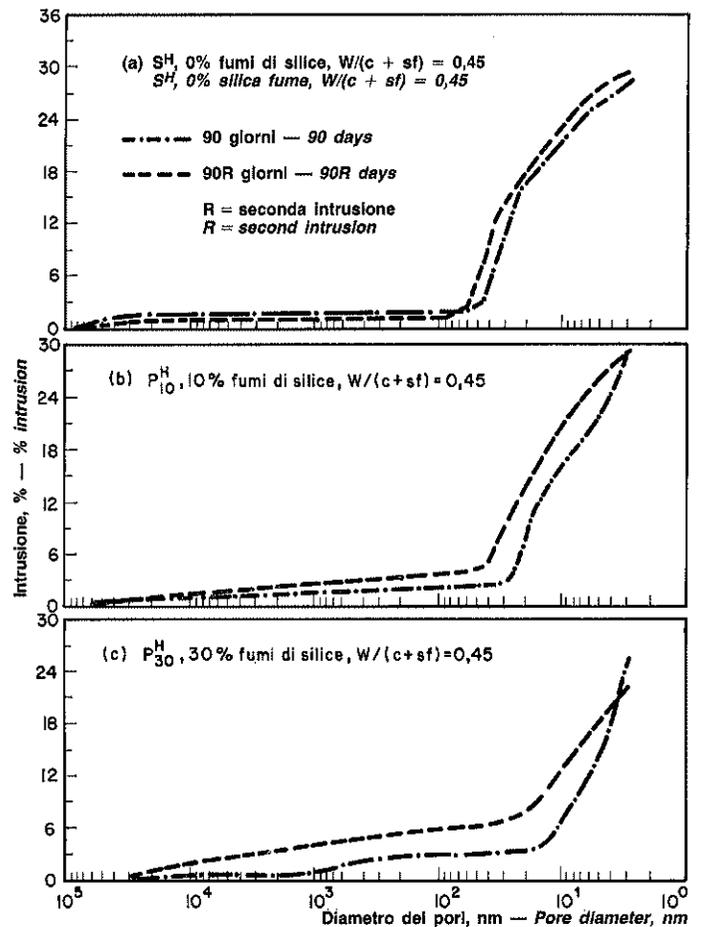
17 - Pore structure of cement paste containing silica fume

acqua/solido [57]. La Tabella III fornisce la designazione di queste miscele.

Negli impasti contenenti fumi di silice, la porosità determinata con Hg è inferiore a quella determinata con He, pur essendo quest'ultima una molecola più piccola. Ciò indurrebbe a pensare che la struttura porosa dell'impasto cementizio si modifichi in presenza di fumi di silice.

La figura 17 [57] confronta le curve della prima e seconda intrusione di Hg per gli impasti maturati per 90 giorni con lo 0%, 10% e 30% di fumi di silice. La porosità totale è la stessa dopo la prima e la seconda intrusione, mentre si manifestano delle differenze tra le curve di distribuzione delle dimensioni dei pori. Ad alte concentrazioni di fumi di silice, la seconda intrusione indica lo sviluppo di pori più ampi. Tali pori si formano quando l'Hg ad alta pressione spezza alcuni dei pori con aperture strette durante la prima intrusione. Di conseguenza aumenta il volume dei pori nei campi da 3×10^3 a 3×10^4 nm. La presenza di questi pori deve ridurre la permeabilità e la resistenza all'aggressione chimica. Risultati analoghi sono stati ottenuti nelle miscele di cemento-cenere volante.

Un'altra conseguenza dell'interazione fumi di silice-



pared [57]. Table III gives the designation of these mixes.

In pastes containing silica fume, porosity determined by Hg is less than that by He, although He is a smaller molecule. This would indicate that the pore structure of the cement paste is changed in the presence of silica fume.

Figure 17 [57] compares the first and second Hg intrusion curves for pastes cured for 90 days with 0, 10 and 30% silica fume. The total porosity is the same after first and second intrusions, although pore-size distribution curves show differences. At larger dosages of silica fume, the second intrusion shows the development of larger pores. These pores are formed when high pressure Hg breaks some of the pores with narrow openings during the first intrusion. Consequently, pore volume becomes greater in the range 3×10^3 to 3×10^4 nm. The presence of such pores must decrease permeability and resistance to chemical attack. Similar results have been obtained in fly-ash - cement blends.

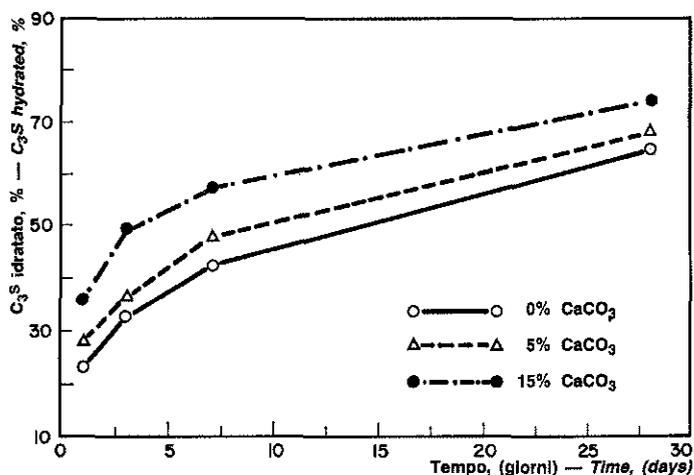
Another consequence of silica fume-Ca(OH)₂ interaction

Ca(OH)_2 è l'aumentato ritiro dell'impasto con il 30% di fumi di silice. Ciò può essere dovuto all'assenza di Ca(OH)_2 , che avrebbe altrimenti inibito il ritiro.

E' noto che le pozzolane riducono le reazioni alcali-aggregato. Ciò può essere dovuto a certe interazioni chimiche. Spiegazioni potenziali sono: la presenza di piccole quantità di alcali a seguito di sostituzione parziale del cemento; reazione della pozzolana con gli alcali liberati dal cemento; rimozione del Ca(OH)_2 per interazione chimica; minore permeabilità; formazione del complesso calce-alcali-silice non soggetto a espansione.

3.3. Carbonato di calcio

Il carbonato di calcio e altri materiali possono essere usati come sostituti parziali del cemento. Pur essendo il carbonato di calcio praticamente insolubile nell'acqua, a seconda delle dimensioni delle particelle può avere effetti significativi sulla cinetica di idratazione dei componenti C_3A e C_3S del cemento. Il carbonato di calcio reagisce chimicamente con il C_3A formando il complesso carboalluminato. Aumenta anche la velocità di reazione del gesso con C_3A e può provocare l'accelerazione della presa e lo sviluppo anticipato di resistenza nel calcestruzzo. Il CaCO_3 finemente diviso accelera l'idratazione del C_3S . L'effetto accelerante è anche reso evidente dall'aumentata velocità di sviluppo del calore nel C_3S contenente CaCO_3 . Le prove hanno rivelato che una certa percentuale del CaCO_3 aggiunto al C_3S è incorporata nella fase C-S-H (fig. 19). La formazione di questo complesso può essere correlato al meccanismo di accelerazione.



18 - Grado di idratazione del C_3S in presenza di CaCO_3

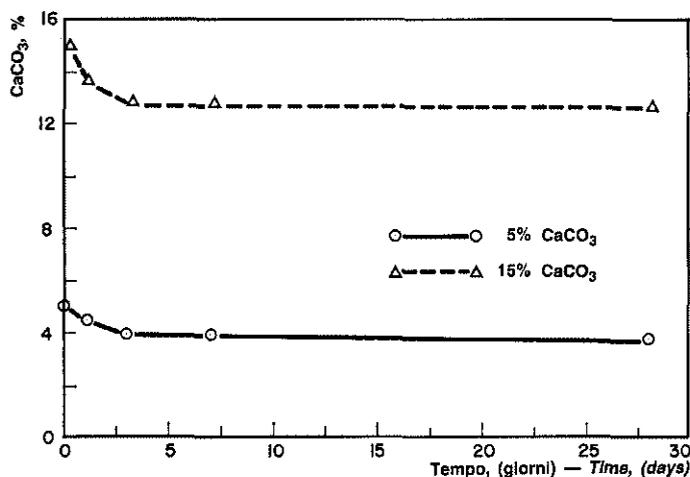
18 - Degree of hydration of C_3S in the presence of CaCO_3

is an increased shrinkage of paste with 30% silica fume. This may be due to the absence of Ca(OH)_2 , which would have restrained shrinkage otherwise.

Pozzolanas are known to reduce alkali-aggregate reactions. This may be due to some chemical interactions. Potential explanations are: the presence of low amounts of alkali because of partial replacement of cement; pozzolana reacting with alkalis released by cement; removal of Ca(OH)_2 by chemical interaction; lower permeability; and formation of the non-swelling lime-alkali-silica complex.

3.3. Calcium carbonate

Calcium carbonate and other materials may be used as partial replacements to cement. Although calcium carbonate is practically insoluble in water, depending on the particle size, it can have a significant effect on the hydration kinetics of C_3A and C_3S components of cement. Calcium carbonate chemically reacts with C_3A to form carboaluminate complex. It also increases the rate of reaction of gypsum with C_3A and may cause acceleration of set and early strength development in concrete. Finely divided CaCO_3 accelerates the hydration of C_3S [58]. Figure 18 shows the accelerating effect of 5-15% CaCO_3 on the hydration of C_3S . The accelerating effect is also evident from the increased rate of heat development in C_3S containing CaCO_3 . Evidence has shown that some percentage of CaCO_3 added to C_3S is incorporated into the C-S-H phase (fig. 19). Formation of this complex may be related to the mechanism of acceleration.



19 - Quantità di CaCO_3 in impasti di C_3S idratati per periodi diversi in presenza di CaCO_3

19 - Amount of CaCO_3 in C_3S pastes hydrated for different periods in the presence of CaCO_3

4. CONCLUSIONI

Gli additivi, in soluzioni acquose o in forma solida, e le aggiunte possono interagire con i composti del cemento durante l'idratazione nel sistema cemento-acqua-additivo. Le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche dell'impasto cementizio sono influenzate in varia misura da queste interazioni. In molti casi le conclusioni sui processi di interazione sono di natura teorica in quanto basate su prove indirette. Uno studio delle interazioni che si verificano in sistemi contenenti più di un additivo diviene ancora più complesso. Anche l'additivo cosiddetto commerciale a unico componente può contenere piccole quantità di una sostanza chimica che potrebbe interferire con le interazioni del componente principale. La discordanza nei risultati riferiti sulle interazioni nei sistemi di cemento può essere attribuita alla variabilità delle caratteristiche dei materiali di partenza, ai metodi di maturazione, ai metodi di prova e all'interpretazione.

Le conseguenze pratiche della comprensione delle interazioni cemento-additivo sono: lo sviluppo di metodi per la stima di additivi in calcestruzzo fresco e indurito, la comprensione della compatibilità tra due o più additivi nel calcestruzzo, la prevedibilità delle proprietà del calcestruzzo, la ricerca degli errori, la produzione di un calcestruzzo migliore, lo sviluppo di nuovi tipi di additivi, lo sviluppo di standards e un migliore utilizzo dei materiali di scarto e marginali nel calcestruzzo.

* * *

Una parte del presente rapporto è stata presentata all'Engineering Foundation Conference tenuta a Henniker, New Hampshire, USA, 29 luglio-2 agosto 1985. Questo rapporto è un contributo della Division of Building Research, National Research Council of Canada.

Agosto 1985

National Research Council of Canada - Division of Building Research - Ottawa, Canada K1A 0R6.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 30 Settembre 1986.

4. CONCLUSIONS

Admixtures in aqueous solutions or in the solid form, and additions may interact with the hydrating cement compounds in the cement-water-admixture system. Physical, chemical and mechanical properties of the cement paste are affected to different extents by these interactions. In many instances, conclusions on interaction processes are speculative because they are based on indirect evidence. A study of interactions occurring in systems containing more than one admixture becomes even more complex. Even the so-called single component commercial admixture may contain small amounts of chemical that could interfere with the interactions of the main component. Disagreement in reported results on interactions in cement systems may be traced to the variability in the characteristics of the starting materials, methods of curing, testing methods and interpretation.

Practical consequences of an understanding of the cement-admixture interactions include: development of methods to estimate admixtures in fresh and hardened concrete, understanding of the compatibility between two or more admixtures in concrete, predictability of properties of concrete, trouble shooting, production of better concrete, development of new types of admixtures, standards development, and better utilization of waste and marginal materials in concrete.

* * *

A portion of this paper was presented at the Engineering Foundation Conference, held in Henniker, New Hampshire, USA, July 29-Aug. 2, 1985. This paper is a contribution of the Division of Building Research, National Research Council of Canada.

August, 1985

Discussion on this Paper is open until 30th September 1986.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] RAMACHANDRAN V.S.: *Calcium chloride in concrete*, Applied Science Publishers, Gran Bretagna - UK, 216 (1976).
- [2] RAMACHANDRAN V.S.: « Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride », *Materials and structures*, 4, 3-12 (1971).

- [3] RAMACHANDRAN V.S.: « Elucidation of the role of chemical admixtures in hydrating cements by DTA technique », *Thermochimica Acta*, 3, 343-366 (1972).
- [4] RAMACHANDRAN V.S., FELDMAN R.F.: « Time-dependent and intrinsic characteristics of portland cement hydrated in the presence of calcium chloride », *Il Cemento*, 75, 311-322 (1978).

- [5] TENOUTASSE N.: « The hydration mechanism of C_3A in the presence of calcium chloride and calcium sulphate », V Int. Symp. Chem. Cement, Part 2, 372-378 (1968).
- [6] RAMACHANDRAN V.S., SEELEY R.C., POLOMARK G.M.: « Free and combined chloride in hydrating cement and cement components », *Materials and Structures*, 17, 285-289 (1984).
- [7] RAMACHANDRAN V.S.: « Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate », *J. App. Chem. Biotechnol.*, 22, 1125-1138 (1972).
- [8] RAMACHANDRAN V.S.: « Hydration of cement - Role of triethanolamine », *Cem. Concr. Res.*, 6, 623-631 (1976).
- [9] ROYAK S.M., KLEMENT'VA V.S., TARNAVUTSKII G.M.: « Catalytic influence of triethanolamine on cement hydration and hardening processes », *Zh. Prikl. Khim.*, 43, 82-87 (1970).
- [10] BENSTED J.: « Early hydration behaviour of portland cement in water, calcium chloride and calcium formate solutions, Part I », *Silicates Ind.*, 43, 117-122 (1978).
- [11] BENSTED J.: « Early hydration behaviour of portland cement in water, calcium chloride and calcium formate solutions, Part III », *Silicates Ind.*, 45, 5-10 (1980).
- [12] SINGH N.B., ABHA Km.: « Effect of calcium formate on the hydration of tricalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 13, 619-625 (1983).
- [13] COLLEPARDI M., MARCIALIS A., MASSIDDA L.: « The influence of sodium carbonate on the hydration of cements », *Annali di Chimica*, 63, 83-93 (1973).
- [14] DJABAROV N.B.: « Oxalic acid as an additive to cement », *Zement-Kalk-Gips*, 23, 88-90 (1970).
- [15] BRUERE G.M.: « Set-retarding effects of sugars in portland cement pastes », *Nature*, 212, 502-503 (1966).
- [16] MILESTONE N.B.: « Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonate, glucose and sodium gluconate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 321-324 (1979).
- [17] YOUNG J.F.: « A review of the mechanisms of set retardation in portland cement pastes containing organic admixtures », *Cem. Concr. Res.*, 2, 415-433 (1972).
- [18] SUZUKI S., NISHI S.: « The effects of saccharides and other organic compounds on the hydration of cement », *Semento Gijutsu Nempo*, 13, 160-170 (1959).
- [19] THOMAS N.L., BIRCHALL J.D.: « The retarding action of sugars on cement hydration », *Cem. Concr. Res.*, 13, 830-842 (1983).
- [20] YOUNG J.F.: « The influence of sugars on the hydration of tricalcium aluminate », V Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 256-267 (1968).
- [21] YOUNG J.F.: « Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates: Hydration of tricalcium aluminate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 65-69 (1970).
- [22] RAMACHANDRAN V.S., FELDMAN R.F., BEAUDOIN J.J.: *Concrete science*, Heyden & Son, Gran Bretagna - UK, 427 (1981).
- [23] THOMAS N.L., DOUBLE D.D.: « The hydration of portland cement, C_3S and C_2S in the presence of a calcium complexing admixture (EDTA) », *Cem. Concr. Res.*, 13, 391-400 (1983).
- [24] DAUGHERTY K.E., KOWALEWSKI M.J.: « Effect of organic compounds on the hydration reactions of tricalcium aluminate », V Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 4, 42-52 (1968).
- [25] DIAMOND S.: « Interactions between cement minerals and hydroxycarboxylic acid retarders - I, Apparent adsorption of salicylic acid on cement and hydrated cement compounds », *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 273-276 (1971).
- [26] DIAMOND S.: « Interactions between cement minerals and hydroxycarboxylic acid retarders: III, Infrared spectral identification of the aluminosalicylate complex », *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 405-408 (1972).
- [27] ROSSINGTON D.R., RUNK E.J.: « Adsorption of admixtures on portland cement hydration products », *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 46-50 (1968).
- [28] TINNEA J., YOUNG J.F.: « Influence of citric acid on the reactions in the system $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot CaO \cdot H_2O$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 387-389 (1977).
- [29] KOSLOWSKI T., LUDWIG U.: « Retardation of gypsum plasters with citric acid: mechanism and properties », in *The chemistry and technology of gypsum*, by R.A. Kuntze, ASTM STP 861, 180 (1983).
- [30] RAMACHANDRAN V.S.: « Effect of sugar-free lignosulfonates on cement hydration », *Zement-Kalk-Gips*, 31, 206-210 (1978).
- [31] CHATTERJI S.: « Electron optical and X-ray diffraction investigation of the effects of lignosulphonates on the hydration of C_3A », *Indian Concr. J.*, 41, 151-160 (1967).
- [32] MILESTONE N.B.: « The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate », *Cem. Concr. Res.*, 6, 89-102 (1976).
- [33] LIEBER W.: « Influence of zinc oxide on the setting and hardening of portland cements », *Zement-Kalk-Gips*, 20, 91-95 (1967).
- [34] LIEBER W.: « Intercalation of zinc into calcium silicate hydrates », *Zement-Kalk-Gips*, 22, 161-164 (1969).
- [35] THOMAS N.L., JAMESON D.A., DOUBLE D.D.: « The effect of lead nitrate on the early hydration of portland cement », *Cem. Concr. Res.*, 11, 143-153 (1981).
- [36] LIEBER W.: « Effect of inorganic admixtures on the setting and hardening of portland cement », *Zement-Kalk-Gips*, 26, 75-79 (1973).
- [37] TANAKA H., MURAKAMI K., YOSHIDA T.: « The influence of sodium sulfite on the hydrate of tricalcium aluminate and tricalcium silicate », *J. Ceram. Assn., Giappone - Japan*, 72, 91 (1964).
- [38] RAMACHANDRAN V.S.: « Effect of lignosulfonate on tricalcium aluminate and its hydration products », *Materials and Structures*, 5, 67-76 (1972).
- [39] JAWED I., KLEMM W.A., SKALNY J.: « Hydration of cement-lignosulfonate-alkali carbonate system », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 461-464 (1979).
- [40] PAURI M., BALDINI G., COLLEPARDI M.: « Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. II, Tricalcium aluminate hydration », *Cem. Concr. Res.*, 12, 271-277 (1982).
- [41] MASSAZZA F., COSTA U.: « Effect of superplasticizers on the C_3A hydration », VII Int. Symp. Chem. Cement, Parigi - Paris, Vol. IV, 529-534 (1980).
- [42] RAMACHANDRAN V.S.: « Interaction of calcium lignosulfonate with tricalcium silicate, hydrated tricalcium silicate and calcium hydroxide », *Cem. Concr. Res.*, 2, 179-194 (1972).
- [43] RAMACHANDRAN V.S.: « Influence of superplasticizers on the hydration of cement », III Int. Congr. Polymers in Concrete, Koriyama, Giappone - Japan, Vol. II, 1071-1081 (1981).
- [44] RAMACHANDRAN V.S.: *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, New York, 626 (1984).
- [45] MASSAZZA F., COSTA U., BARRILA A.: « Adsorption of superplasticizers on calcium aluminate monosulfate hydrate », *Am. Concr. Inst.*, SP-68, 499-514 (1981).
- [46] COLLEPARDI M., CORRADI M., VALENTE M.: « Influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and interaction with cement », *Am. Concr. Inst.*, SP-68, 485-498 (1981).
- [47] COLLEPARDI M., CORRADI M., BALDINI A., PAURI M.: « Influence of sulfonated naphthalene on the fluidity of cement paste », VII Int. Symp. Chem. Cement, Parigi - Paris, Vol. III, 20-25 (1980).
- [48] SINKA J., FLEMING J., VILLA J.: « Condensation on the properties of concrete », I Int. Symp. of Superplasticizers, Ottawa, Canada, 22 (1978).
- [49] HATTORI K.: « Experiences with mighty superplasticizer in Japan », *Superplasticizers in Concrete*, Am. Concr. Inst., SP-62, 37-66 (1979).
- [50] DUSTON C.J., YOUNG J.F.: « Influence of superplasticizers on the early hydration of portland cement and cement compounds », Rept. FHWA/U1-196, University of Illinois, 108 (1982).
- [51] RAMACHANDRAN V.S.: « Effect of retarders/water reducers on slump loss in superplasticized concrete », *Am. Concr. Inst.*, SP-68, 393-407 (1981).
- [52] BRUERE G.M.: « Air-entraining actions of anionic surfactants in portland cement », *J. App. Chem. Biotechnol.*, 21, 61-64 (1971).
- [53] Canadian Portland Cement Association, « Design and control of concrete mixtures », Chapter 5, 31-50 (1978).

- [54] KREIJGER P.C.: «Effect of surface-active agents on the bleeding properties and on the heat of hydration of cement paste and mortar», Int. Symp. admixtures for mortar and concrete, Bruxelles - Brussels, 27-32 (1967).
- [55] ZIVICA V.: «The properties of cement paste with admixtures of polyvinyl acetate emulsion», *Bulletin RILEM*, 28, 121-128 (1965).
- [56] MIKHAIL R. SH., SHATER M., EL-AKKAD T.M.: «Studies on pre-mix water-soluble polymer cement pastes», *Cem. Concr. Res.*, 13, 207-215 (1983).
- [57] FELDMAN R.F., HUANG CHENG-YI: «Properties of portland cement-silica fume pastes. I - Porosity and surface properties», *Cem. Concr. Res.*, 15 (5), 765-774 (1985).
- [58] RAMACHANDRAN V.S., ZHAN CHUN-MEI: «Influence of CaCO₃ on the hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate», (in corso di stampa nella riv. *Il Cemento* - *in press*, *Il Cemento*).
- [59] KROONE B.: «The reaction between hydrating portland cement and ultramarine blue», *Chem. & Industry*, Marzo March, 2, 287-288 (1968).

Interazioni tra additivo ed aggiunta nel sistema cemento-acqua - Riassunto - Quando al cemento e ai componenti del cemento vengono aggiunti additivi in soluzione acquosa o in sospensione avvengono delle interazioni. Si verificano adsorbimento fisico, chemiadsorbimento e reazioni chimiche, generalmente con i componenti che si stanno idratando. Quando al sistema cemento-acqua vengono aggiunti additivi come acceleranti, ritardanti, riduttori di acqua, superfluidificanti, agenti aeranti e materiali di aggiunta come i lattici e sostanze minerali, vengono influenzate numerose reazioni fisiche e chimiche. Il meccanismo dell'azione degli additivi e delle aggiunte e i cambiamenti nella richiesta di acqua, viscosità, presa, perdita di lavorabilità, ritiro, cinetica di idratazione, microstruttura, resistenza e durabilità del cemento fresco e indurito, possono essere spiegati con gli effetti delle interazioni.

Admixture and addition interactions in the cement-water system - Synopsis - Interactions occur when admixtures in aqueous solutions or in suspensions are added to cement and cement components. Physical adsorption, chemisorption, and chemical reactions generally, occur with the hydrating components. Many physical and chemical changes are influenced when admixtures such as accelerators, retarders, water reducers, superplasticizers, air-entraining agents, and additions such as latexes, and mineral materials are added to the cement-water system. The mechanism of the action of admixtures and additions, and the changes in water demand, viscosity, setting, slump loss, shrinkage, kinetics of hydration, microstructure, strength and durability of fresh and hardened cement can be explained by interaction effects.

Les interactions d'adjuvants et d'additions dans le système ciment-eau - Résumé - Des interactions se produisent lorsque des adjuvants en solutions aqueuses ou en suspension sont ajoutés au ciment et aux constituants du ciment. L'adsorption physique, l'adsorption chimique et d'autres réactions chimiques se produisent généralement avec les composants en course d'hydratation. De nombreuses modifications physiques et chimiques sont observées lorsque des adjuvants tels que les accélérateurs, les retardateurs de prise, les réducteurs d'eau, les superplastifiants, les entraîneurs d'air et des additions comme les latex et les substances minérales sont ajoutés au mélange ciment-eau. Les mécanismes de l'action des adjuvants et des additions et les modifications dans la demande d'eau, la viscosité, la prise, la perte due à l'affaissement, le retrait, la cinétique de l'hydratation, la microstructure, la résistance et la durabilité du ciment frais et durci peuvent s'expliquer par les effets de l'interaction.

Wechselwirkungen zwischen Zusatzstoffen und Zusatzmitteln im Zement-Wassersystem - Zusammenfassung - Wenn dem Zement und den Zementbestandteilen Zusatzmittel in wasserhaltigen Lösungen oder in Aufschwemmungen zugegeben werden treten Wechselwirkungen auf. Es findet meist eine physische Adsorption, eine Chemisorption, sowie chemische Reaktionen mit den Bestandteilen, die sich in der Hydrationsphase befinden statt. Wenn man dem Zement-Wassersystem Zusatzmittel wie Beschleuniger, Verzögerer, Verflüssiger, Fließmittel, Luftporenbildner und Zusatzstoffe wie Kunstharzdispersionen und Mineralstoffe zugibt werden die zahlreichen physischen und chemischen Reaktionen beeinflusst. Der Wirkungsmechanismus der Zusatzmittel und Zusatzstoffe bewirkt Änderungen im Wasserbedarf, der Viskosität, Erstarrung, Verarbeitung, Schwinden, Hydrationskinetik, Mikrostruktur, Festigkeit und Dauerhaftigkeit des frischen und des erharteten Betons und kann mit diesen Wechselwirkungen erklärt werden.