

L'INFLUENZA DEL LIGNINSOLFONATO DI CALCIO SULL'IDRATAZIONE DEI CEMENTI (*)

THE INFLUENCE OF CALCIUM LIGNOSULFONATE ON THE HYDRATION OF CEMENTS (*)

Mario Collepari, Aldo Marcialis, Vincenzo Solinas

INTRODUZIONE

Gli additivi fluidificanti e ritardanti della presa del cemento Portland sono largamente impiegati nella confezione del calcestruzzo allo scopo di conferire al manufatto determinati requisiti, quali tempi di presa più lunghi, migliore lavorabilità e più elevate resistenze meccaniche alle lunghe stagionature se l'impasto è preparato con rapporto acqua/cemento più basso. Gli additivi sono generalmente costituiti dagli acidi ligninsolfonici, o dai loro sali e più frequentemente dai sali di calcio. Poiché la quantità di ligninsolfonato di calcio (LSC) richiesta per ritardare la presa del cemento è molto piccola, dell'ordine di qualche parte per mille, alcuni autori hanno attribuito l'azione ritardante all'adsorbimento dell'LSC da parte del C_3A (**). L'assunto si basa sui risultati ottenuti da Blank, Rossington e Weiland [1] i quali affermano che il C_3A adsorbe l'LSC in soluzione acquosa più fortemente degli altri costituenti. I valori di adsorbimento diminuirebbero secondo l'ordine: $C_3A > C_4AF >$ cemento Portland $> C_3S > C_2S$. Recentemente Ramachandran [2], e Ramachandran e Feldman [3], hanno mostrato che l'adsorbimento di LSC in soluzione acquosa da parte dei composti del cemento è in realtà da attribuire ai corrispondenti prodotti idrati. Secondo Ramachandran, inoltre, l'effetto dell'LSC sulla idratazione del C_3S può essere ritardante o accelerante a seconda della concentrazione dell'additivo nella fase acquosa. Infine Seligman e Greening [4], Suzuki e Nishi [5], e Young [6] riportano che in presenza di LSC,

INTRODUCTION

The water-reducing and set-retarding admixtures for Portland cement are widely used in the preparation of concrete, in order to confer to it certain properties, such as longer setting times, better workability and higher strength after long curing when the mix is prepared with a lower water/cement ratio. The admixtures are generally the lignosulfonic acids or their salts, which are most frequently the calcium salts. Since the amount of calcium lignosulfonate (CLS) required to retard the set of cement is very small, about few parts out of one thousand, some researchers have attributed this retarding action to the adsorption of the CLS by the C_3A . This assumption is based on the results obtained by Blank, Rossington and Weiland [1], who claim that the anhydrous C_3A (**) adsorbs the CLS in aqueous solution more strongly than the other constituents. According to them the adsorption values decrease in the following order: $C_3A > C_4AF >$ Portland cement $> C_3S > C_2S$. Recently Ramachandran [2] and Ramachandran and Feldman [3] have shown that the adsorption of CLS in aqueous solution by the constituents of cement must be actually attributed to the corresponding hydrated products. According to Ramachandran, moreover, the effect of the CLS on the hydration of C_3S can be a retardation or an acceleration, depending on the concentration of

(*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

(**) C = CaO; A = Al_2O_3 ; H = H_2O ; S = SiO_2 .

(*) Work carried out with the financial contribution of the National Research Council (C.N.R.).

(**) C = CaO; A = Al_2O_3 ; H = H_2O ; S = SiO_2 .

l'idratazione del C_3A è inizialmente accelerata e successivamente fortemente ritardata.

Sulla base di questi risultati ottenuti sui composti puri del cemento, e con l'ausilio di nuovi metodi di indagine, l'influenza dell'LSC sulle proprietà del cemento idratato è stata di recente criticamente riesaminata da numerosi autori [2], [3], [6], [7]. Questo lavoro vuole essere un tentativo di correlare alcune delle proprietà del cemento idratato più importanti dal punto di vista pratico, quali l'acqua d'impasto, i tempi di presa, la resistenza meccanica ed il ritiro, con le caratteristiche chimiche e fisiche dei prodotti idratati rilevate mediante la microscopia elettronica, l'analisi della struttura porosa, l'analisi ai raggi X e quella termoponderale.

In secondo luogo, questo lavoro ha lo scopo di estendere l'indagine sull'influenza dell'LSC ad altri leganti preparati con clinker portland quali il cemento pozzolanico e quello d'altoforno.

MATERIALI E METODI

Sono stati impiegati cinque cementi prodotti industrialmente (tre portland, uno pozzolanico ed un cemento d'altoforno), le cui analisi chimiche e le cui composizioni mineralogiche sono riportate in tabella 1. Per ciascun cemento sono stati determinati: l'acqua di impasto per la consistenza normale, i tempi di presa e le resistenze meccaniche a compressione ed a flessione. Le prove sono state effettuate con le modalità previste dalle Norme italiane per l'accettazione dei leganti idraulici. Su provini di malta 1:3 (rapporto acqua/cemento = 0,5), preparati come quelli impiegati per le prove meccaniche e stagionati negli stampi per un giorno, sono state eseguite misure di ritiro dopo 7 e 90 giorni in ambiente privo di CO_2 e con U.R. del 50%. Su alcuni campioni idratati in pasta ($a/c = 0,5$) sono state inoltre effettuate l'analisi termoponderale e termodifferenziale, l'analisi ai raggi X, le osservazioni al microscopio elettronico. Sulle paste essiccate sotto vuoto di 10^{-5} mm di Hg sono state infine determinate le perdite a fuoco e le isoterme di adsorbimento dell'azoto per poter calcolare le proprietà superficiali delle paste cementizie e le distribuzioni dimensionali del raggio dei pori.

I cementi sono stati idratati a $20^\circ C$ con sola acqua e con una soluzione acquosa di un ligninsolfonato di calcio commerciale (la composizione della polvere è riportata in tabella 1) (*) aggiunto nella misura dello 0,2% rispetto al peso di cemento. L'aggiunta è stata volutamente contenuta entro limiti che consentissero da una parte di allungare moderatamente il tempo di fine presa (non oltre le 10-20 ore) e dall'altra di ottenere provini induriti già alle brevi stagionature (1-3 giorni).

(*) Il campione e l'analisi chimica dell'additivo sono stati gentilmente forniti dalla Ruredil S.p.A.

the additive in the aqueous phase. Finally Seligman and Greening [4], Suzuki and Nishi [5] and Young [6] state that, when the CLS is present, the hydration of C_3A is initially accelerated and at a later stage strongly retarded.

On the ground of these results, obtained for the pure constituents of cement, and with the aid of new methods of investigation, the influence of CLS on the properties of hydrated cement has been recently critically reviewed by several researchers [2], [3], [6], [7]. The present work is an attempt to correlate some of the most important properties of hydrated cement from the practical standpoint, such as the water content of the standard paste, the setting times, the strength and the shrinkage, with the chemical and physical characteristics of the hydrated products, determined by means of the electron microscopy, the analysis of the microporous texture, the X-ray diffraction and the thermogravimetric analysis.

A second goal of the present work is to extend the study of the influence of CLS to other binders, prepared using Portland cement, such as pozzolanic and blast furnace cements.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

Five types of commercially produced cements were chosen (three Portland, one pozzolanic and one blast furnace cement). Their chemical analyses and mineralogical compositions are reported in Table 1. For each cement the water content of the standard paste, the setting times and the compressive and tensile strengths were determined. The tests were carried out according to the Italian Standards for the Acceptance of Hydraulic Binders. Samples of mortar 1:3 (water/cement ratio = 0.5) were prepared the same way of the samples used for the mechanical tests and cured in the moulds for 1 day; on these samples the shrinkage was measured after 7 and 90 days in a CO_2 -free atmosphere and with a relative humidity (R.H.) of 50%. For some samples hydrated in paste ($w/c = 0.5$) the thermogravimetric and differential thermal analyses, the X-ray diffraction analysis and the electron microscopic observations were carried out. For the pastes, dried under a vacuum of $1 \cdot 10^{-5}$ mm of Hg, the ignition losses were determined; finally the nitrogen adsorption isotherms, were recorded in order to obtain the specific surface areas and the pore size distribution curves.

The different cements were hydrated at $20^\circ C$ with water only and with an aqueous solution of a commercial CLS (the composition of the powder is shown in Table 1).(*) The percentage of CLS was 0.2% by weight of cement; this percentage was chosen because on the one hand the final setting times were moderately longer (but not longer than 10-20 hours) and, on the other hand, hardened specimens at short curing times (1-3 days) could be obtained.

(*) The sample and chemical analysis of the additive were kindly supplied by Ruredil S.p.A.

RISULTATI E DISCUSSIONI

L'aggiunta di ligninsolfonato riduce da un minimo del 2% a un massimo del 7% l'acqua di impasto per la consistenza normale (tabella 2) in tutti i cementi esaminati. Ernsberger e France [8] hanno mostrato, mediante misure elettroforetiche, che le particelle di cemento sospese in soluzione acquosa di ligninsolfonato di calcio sono cariche negativamente a causa dell'adsorbimento dell'anione ligninsolfonatico. Prior e Adams [9] sottolineano che l'acquisizione di un potenziale elettrico da parte delle particelle di cemento orienta i dipoli delle molecole d'acqua cosicché risulta meccanicamente impedito l'avvicinamento tra particelle adiacenti e quindi la flocculazione. L'acqua così liberata dal sistema flocculato è disponibile per lubrificare la pasta di cemento. In modo simile, Powers [10] ha attribuito l'effetto fluidificante dell'LSC all'adsorbimento delle molecole organiche da parte dei costituenti del clinker. I risultati ottenuti da Ramachandran e Feldman [3] suggeriscono, però, di modificare questa interpretazione e di ammettere, invece, che gli adsorbenti siano i prodotti idratati.

In tutti i cementi impiegati l'aggiunta del ligninsolfonato provoca praticamente un raddoppio del tempo di fine presa (tabella 2). Variazioni meno marcate sono state osservate nel tempo di inizio presa, per il quale con i cementi Portland n. 2 e n. 3 si è registrata addirittura un'ap-

RESULTS AND DISCUSSION

The addition of CLS has the effect of reducing, from a minimum of 2% to a maximum of 7%, the water content of the standard paste (Table 2) in all of the cements considered. Ernsberger and France [8] have shown by means of electrophoretic measurements, that the cement particles suspended in an aqueous solution of CLS possess negative charges due to the adsorption of the lignosulfonate anion. Prior and Adams [9] point out that, owing to the electric potential of the cement particles, the dipoles of the water molecules become oriented, so that the approach of adjacent particles and hence the flocculation cannot occur. The water, which is more free in the unflocculated system, is available to lubricate the cement paste. Similarly Powers [10] has attributed the fluidifying effect of CLS to the adsorption of the organic molecules by the constituents of the clinker. However, the results obtained by Ramachandran and Feldman [3] do not confirm this interpretation, suggesting instead that the adsorbents are the hydrated products.

In all the cements used the addition of CLS results in the doubling of the final setting time (Table 2). Smaller variations have been noticed in the initial setting time, which, for the Portland cements no. 2 and no. 3, has become even

TABELLA 1
Caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali impiegati

TABLE 1
Chemical and physical properties of materials used

%	Cemento Portland Portland cement n. 1	Cemento Portland Portland cement n. 2	Cemento Portland Portland cement n. 3	Pozzolana ⁽¹⁾ Pozzolana	Loppa ⁽²⁾ Slag	LSC - CLS	%
SiO ₂	20,2	21,2	21,2	46,0	35,8	Umidità - Humidity	3,6
Al ₂ O ₃	3,6	4,3	3,7	15,4	10,7	Ceneri - Ashes	18,2
Fe ₂ O ₃	3,8	2,8	3,6	10,6	0,8	Zolfo totale - Total sulfur	4,9
CaO	65,1	65,2	64,6	9,1	38,7		
MgO	1,0	1,8	1,0	5,0	8,4	Zolfo LSC - Sulfur CLS	3,4
K ₂ O	1,0	1,2	1,3		0,8	Sostanze riducenti - Reducing substances	4,0
Na ₂ O	0,4	0,3	0,3		0,4	CaO	8,8
SO ₃	3,1	3,2	3,0			pH (**)	6,2
C ₃ S	70	60	61,0				
C ₂ S	7	16	15				
C ₃ A	2	6	3				
C ₄ AF	11,5	8,5	11				
S (cm ² /g) (*)	4.300	4.500	4.700	3·10 ⁵	5.000		

(*) Area superficiale specifica determinata con il metodo di Blaine su tutti i materiali ad eccezione della pozzolana sulla quale è stata misurata mediante adsorbimento di N₂.

(**) Misurato in soluzione al 50%.

(1) Aggiunta (30% in peso) al cemento portland n. 3 per preparare il cemento pozzolanico.

(2) Aggiunta (30% in peso) al cemento portland n. 3 per preparare il cemento d'altoforno.

(*) Specific surface area determined according to the Blaine method for all material except pozzolana, for which it has been measured by nitrogen adsorption.

(**) Measured in 50% solution.

(1) Addition of pozzolana (30% by weight) to Portland cement no. 3 in order to prepare pozzolan cement.

(2) Addition of slag (30% by weight) to Portland cement no. 3 in order to prepare blast furnace cement.

TABELLA 2

Effetto dell'LSC sull'acqua di impasto e sui tempi di presa

TABLE 2

Effect of CLS on the water content of the standard paste and the setting time

Tipo di cemento	Acqua di impasto		Tempo di presa iniziale (ore)		Tempo di presa finale (ore)	
	Water content %		Initial setting time (hours)		Final setting time (hours)	
Type of cement	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS
Portland n. 1	26,0	25,0	3,33	4,50	5,85	11,00
Portland n. 2	27,5	27,0	2,85	2,50	5,25	9,25
Portland n. 3	28,0	26,5	3,85	3,15	6,85	12,25
Pozzolanic Pozzolanic	30,0	29,0	5,00	7,66	7,85	15,75
Altoforno Blast furnace	29,0	27,0	4,50	8,85	7,08	17,33

prezzabile riduzione. L'azione ritardante appare più accentuata per il cemento pozzolanico e per quello d'altoforno.

In presenza di ligninsolfonato aumentano le resistenze meccaniche a compressione ed a flessione dei cementi impiegati (figg. 1-5). L'effetto è evidente dopo alcuni giorni di stagionatura. Dopo tre giorni di idratazione per esempio, l'incremento percentuale della resistenza a compressione è del 20% per il cemento Portland n. 1 ($C_3S = 70\%$), del 4-5% per gli altri cementi Portland ($C_3S = 60\%$), e dell'1% circa per il cemento pozzolanico e per quello d'altoforno ($C_3S = 40\%$). Gli incrementi delle resistenze a flessione sono leggermente minori di quelli registrati nelle prove a compressione. A tempi di idratazione minori, invece, il ligninsolfonato provoca una riduzione delle resistenze (fig. 1).

Poiché le prove meccaniche sono state condotte con eguale rapporto acqua/cemento, il benefico effetto del ligninsolfonato sulle resistenze ottenute dopo alcuni giorni di idratazione non può essere attribuito alla riduzione dell'acqua di impasto.

Mielenz [7], d'altra parte, riporta che quando l'additivo è impiegato per ridurre il rapporto acqua/cemento, il miglioramento delle resistenze meccaniche è superiore a quello che ci si potrebbe aspettare dalla diminuzione di acqua di impasto.

Ramachandran [2] ha mostrato che il ligninsolfonato in concentrazioni superiori a 1 g per litro di acqua ritarda proporzionalmente l'idratazione del C_3S e che con concentrazioni di 3 g/litro circa la reazione risulta praticamente arrestata. Per concentrazioni inferiori al valore di circa 1 g/litro, invece, il ligninsolfonato accelera l'idratazione del C_3S .

TABELLA 3

Intensità dei riflessi dell'alite (1,76 Å) e del C_3A (1,56 Å) in unità arbitrarie. Cemento Portland n. 2

TABLE 3

X-rays line intensity of alite (1.76 Å) and of C_3A (1.56 Å) in arbitrary units. Portland Cement no. 2

Tempo di idratazione	Intensità del riflesso del C_3S		Intensità del riflesso del C_3A	
	X-rays line intensity of C_3S		X-ray line intensity of C_3A	
Time of hydration	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS
(ore - hours)				
0	100	100	100	100
2	100	95	80	90
12	90	75	75	30
24	70	60	60	20
72	40	50	50	10

shorter. The retarding action appears more pronounced for the pozzolanico and for the blast furnace cements.

When CLS is present the compressive and tensile strengths of the cements used increase (Figs. 1-5). The effect appears clearly after some days of curing. After three days of hydration, for example, the increase of the compressive strength is 20% for the Portland cement no. 1 ($C_3S = 70\%$), 4-5% for the other Portland cements ($C_3S = 60\%$) and about 1% for the pozzolanico and blast furnace cements ($C_3S = 40\%$). The increase in the flexural strengths is a little lower than that recorded in the compression tests. At shorter hydration times, on the other hand, the addition of CLS results in a lower strength (Fig. 1).

Since the mechanical tests have been carried out with the same water/cement ratio, the beneficial effect of calcium-lignosulfonate on the strengths obtained after few days of hydration cannot be ascribed to the reduction of the mixing water.

Mielenz [7], on the other hand, claims that, when the additive is used to lower water/cement ratio, the improvement of strength is larger than one would expect from the decrease of the mixing water.

Ramachandran [2] has shown that CLS, when its concentration is higher than 1 g/l of water, retards the hydration of C_3S in proportion to its concentration, and with an amount of 3 g/l the reaction practically stops. If the CLS concentration is lower than 1 g/l, however, CLS speeds up the hydration of C_3S .

Inizialmente, nelle condizioni sperimentali adottate in questo lavoro, con un rapporto acqua/cemento di 0,5 e con una aggiunta di additivo dello 0,2% in peso rispetto al cemento, la fase acquosa contiene 4 g/litro di ligninsolfonato. In queste condizioni l'idratazione del C_3S è praticamente bloccata.

Secondo Seligman e Greening [4], Suzuki e Nishi [5], e Young [6], in presenza del ligninsolfonato, l'idratazione del C_3A risulta inizialmente accelerata prima che si verifichi un successivo forte ritardo. Risultati analoghi sono stati ottenuti da Young [11] per aggiunta di glucosio al C_3A . Seligman e Greening [4] ritengono che l'adsorbimento dell'LSC da parte del C_3S rallenti il rilascio della calce d'idrolisi e che in mancanza di idrossido di calcio l'idratazione del C_3A in presenza di gesso e di ligninsolfonato risulti più veloce. In alternativa essi avanzano l'ipotesi che l'adsorbimento dell'additivo da parte del C_3A anidro ne acceleri l'idratazione. Inizialmente, quindi, l'arresto dell'idratazione del C_3S è parzialmente compensato dall'aumento della velocità di idratazione del C_3A e ciò spiega perché il tempo di inizio presa (tabella 2) aumenta di poco, se confrontato con l'incremento del tempo finale di presa, o addirittura diminuisce per i cementi Portland più ricchi in alluminati.

L'esame dei dati riportati in tabella 3 conferma che l'azione dell'LSC sui tempi di presa dipende dalla presenza del C_3A . Durante le prime 2 ore l'aggiunta di additivo blocca l'idratazione del C_3S ma accelera leggermente quella del C_3A . Dopo 12 ore di idratazione sia l'idratazione del C_3S che quella del C_3A risultano sensibilmente più lente nei cementi contenenti l'LSC che non in quelli privi di additivo.

Con la formazione dei primi alluminati idrati, l'idratazione del cemento risulta fortemente ritardata. Sul preciso meccanismo dell'azione inibitrice Young [6], in una revisione critica dei dati della letteratura, propone quattro possibili ipotesi: 1) adsorbimento delle molecole organiche da parte dei prodotti idratati [12]; 2) formazione di complessi mediante azione chelante degli ioni dei prodotti idratati da parte di gruppi poli-oxi-funzionali [13]; 3) precipitazione di prodotti idratati insolubili [5]; 4) inibizione della nucleazione dei cristalli di idrossido di calcio [14]. Chatterj [15] ha trovato che l'aggiunta di ligninsolfonato di calcio ritarda l'idratazione del C_3A e del sistema C_3A più gesso. Simili risultati sono stati ottenuti da Ciach e Swenson [16].

Chatterj [15] ha trovato che l'effetto ritardante aumenta con la percentuale di additivo aggiunto e attribuisce l'azione più agli zuccheri, i quali sempre accompagnano i campioni commerciali di ligninsolfonato di calcio, che non ai sali dell'acido ligninsolfonico. Le lamine degli alluminati idrati esagonali, inoltre, appaiono meno spesse se il C_3A è idratato in presenza di additivo. Analoghi risultati sono stati ottenuti da Ramachandran e Feldman [17] i quali hanno confermato, inoltre, le osservazioni di Sersale [18] secondo cui il ligninsolfonato ritarda la conversione degli alluminati esagonali idrati in quello cubico. Young [11] sulla base di un meccanismo proposto da Stein [19] attribuisce pro-

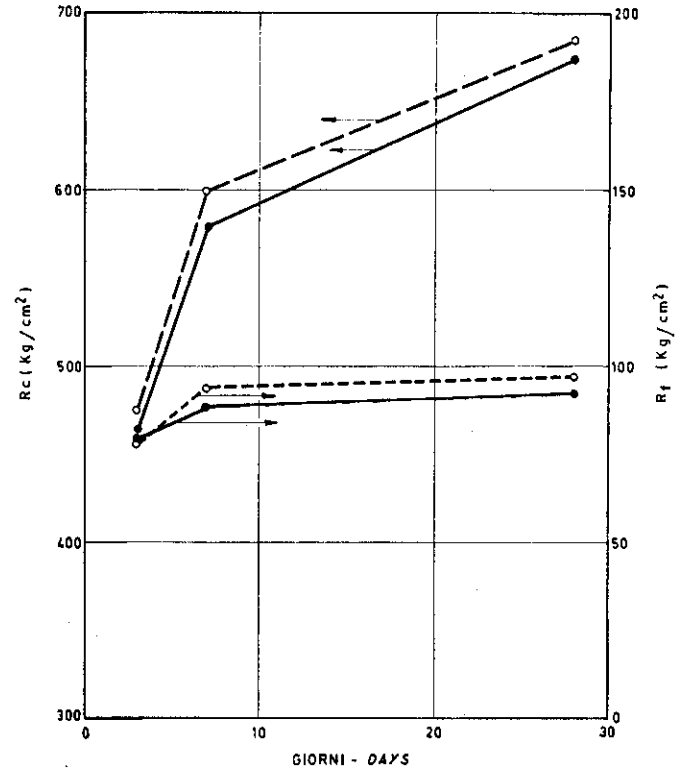
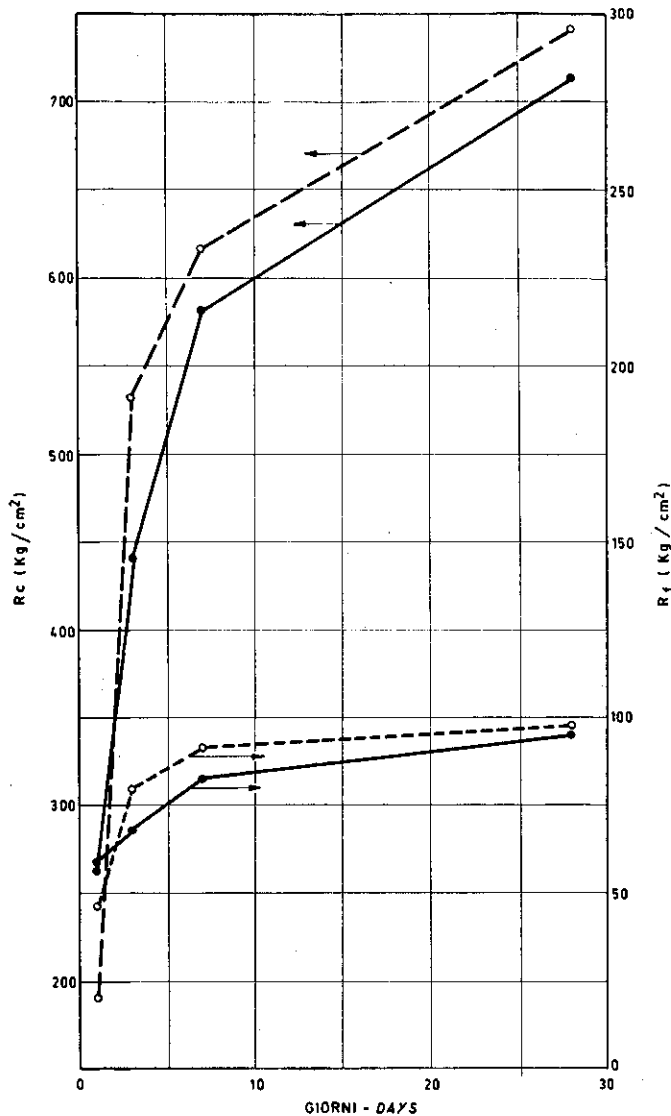
Initially, in the experimental conditions chosen in the present work, with a water/cement ratio = 0.5 and with an addition of the additive of 0.2% by weight with respect to cement, the aqueous phase contains 4 g/l of calciumlignosulfonate. Under these conditions the hydration of C_3S is virtually arrested.

According to Seligman and Greening [4], Suzuki and Nishi [5] and Young [6], in presence of the lignosulfonate, the hydration of C_3A is initially accelerated and a subsequent large drop in the hydration rate occurs. Similar results have been obtained by Young [11] after addition of glucose to C_3A . Seligman and Greening [4] think that the adsorption of CLS on C_3S retards the release of the hydrolysis lime and that, in absence of lime, the hydration of C_3A in presence of gypsum and lignosulfonate takes place more rapidly. Alternatively they hypothesize that the adsorption of the additive by the anhydrous C_3A might speed up its hydration. Initially, therefore, the arrest in the hydration of C_3S is partially counterbalanced by the increase in the rate of hydration of C_3A ; this would explain why the initial setting time (Table 2) increases slightly, when compared with the increase of the final setting time, or even decreases for the Portland cements richer in aluminates.

The inspection of the data reported in Table 3 confirms that the influence of CLS on the setting times depends on the presence of C_3A . During the first 2 hours the additive stops the hydration of C_3S but slightly accelerates that of C_3A . After 12 hours, both the rates of hydration of C_3S and C_3A appear remarkably lower for the cements containing CLS than for those without the additive.

As soon as the first hydrated aluminates are formed, the rate of hydration of the cement is strongly retarded. As far as the precise mechanism of the inhibiting effect is concerned, Young [6], in a critical survey of the data of the literature, suggests four possible hypotheses: adsorption of the organic molecules by the hydrated products [12]; formation of complexes, due to the chelation of the ions of the hydrated products operated by poly-oxo-functional groups [13]; precipitation of insoluble hydrated products [5]; inhibition of the nucleation of the calcium hydroxide crystals [14]. Chatterj [15] has found that CLS slows down the hydration of C_3A and $C_3A +$ gypsum. Similar results have been obtained by Ciach and Swenson [16].

Chatterj [15] has found that the retarding effect increases with the amount of additive and believes that this effect is due more to the carbohydrates always present in the commercial calciumlignosulfonate, than to the salts of lignosulfonic acid. The platelets of the hexagonal aluminates hydrated, moreover, appear less thick if C_3A is hydrated in presence of the additive. Analogous results have been obtained by Ramachandran and Feldman [17], who have confirmed furthermore the observations of Sersale [18], who claims that the lignosulfonate retards the conversion of the hexagonal aluminates hydrated into the cubic ones. Young [11], on the basis of a mechanism proposed by Stein



2 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento Portland n. 2.

2 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of Portland cement n. 2.

— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS

1 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento Portland n. 1.

1 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of Portland cement n. 1.

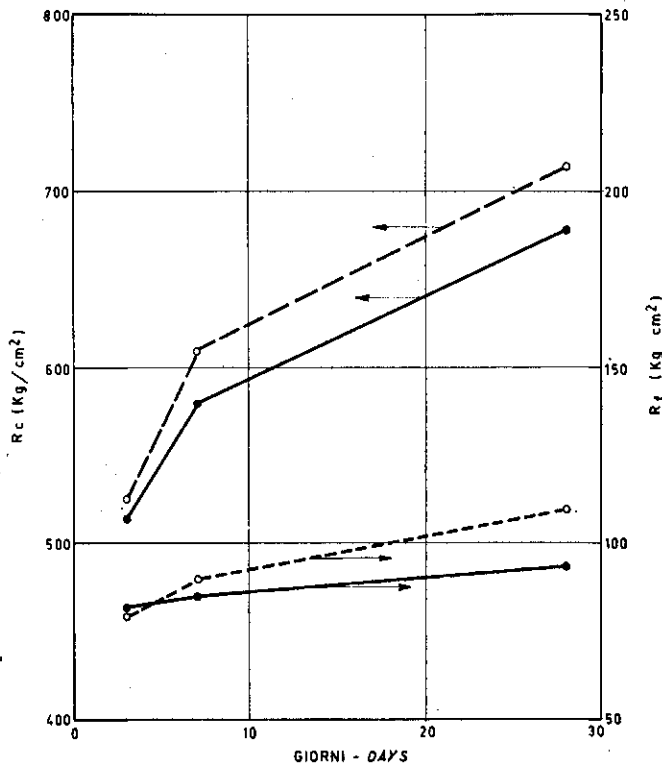
— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS

prio al ritardo di questa conversione l'azione inibitrice degli additivi organici sull'idratazione del C_3A .

L'azione rallentante del ligninsolfonato sul processo di idratazione degli alluminati e dei silicati si manifesta attraverso il forte aumento del tempo di fine presa (tabella 2). Successivamente diminuisce la concentrazione del ligninsolfonato in fase acquosa grazie all'adsorbimento da parte degli alluminati e dei solfoalluminati idrati: Ramachandran [2] e Feldman e Ramachandran [3] mediante prove eseguite in mezzi acquosi e non acquosi hanno trovato che, a causa dell'elevato sviluppo superficiale, i prodotti idratati adsorbono molto più intensamente il ligninsolfonato che non i costituenti anidri del cemento. Anche Crepez e Raccanelli [20], Rebinder e coll. [21] e Diamond [22] hanno messo in evidenza che le molecole organiche sono adsorbite dai prodotti di idratazione del cemento.

[19], states that the organic additives inhibit the hydration of C_3A since they slow down the rate of the foresaid conversion.

The retarding action of the lignosulfonate on the process of hydration of the aluminates and of the silicates is witnessed by the strong increase of the final setting time (Table 2). Later on, the concentration of lignosulfonate in the aqueous phase decreases due to its adsorption by the aluminates and sulfoaluminates hydrated: Ramachandran [2] and Feldman and Ramachandran [3], through their experiments in aqueous and non-aqueous media, have found out that, having a high surface area, the hydrated products adsorb more strongly the lignosulfonate than the anhydrous constituents of cement. Also Crepez and Raccanelli [20], Rebinder and coworkers [21] and Diamond [22] have pointed out that the organic molecules are adsorbed by the hydrated products of cement.



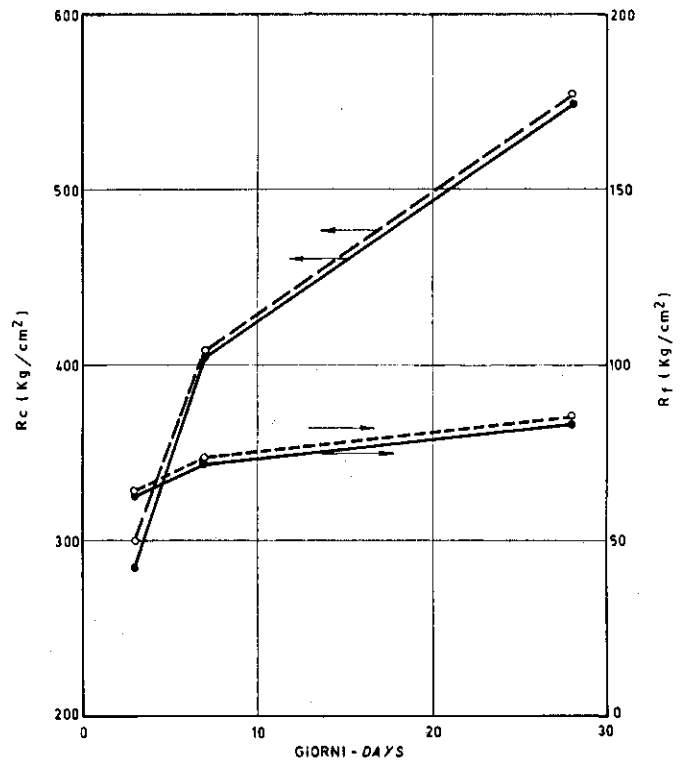
3 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento Portland n. 3.

3 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of Portland cement n. 3.

— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS

A causa di ciò l'effetto inibitore del ligninsolfonato sulla idratazione del C_3S diminuisce progressivamente e quando la concentrazione dell'additivo nella fase acquosa scende al di sotto di un certo valore (1 g/l circa secondo Ramachandran [2]) l'idratazione del silicato risulta accelerata. Ciò è confermato dall'esame dei diagrammi di diffrazione ai raggi X (tabella 3): a 2, 12 e 24 ore il C_3S è più idratato nel cemento privo di additivo, mentre il contrario si verifica alla stagionatura di 3 giorni.

Questi risultati sono in accordo con quelli ottenuti da Young [23]. Egli ha trovato che l'aggiunta del ligninsolfonato all'alite fa diminuire fortemente la percentuale di silicato idratato (dal 16,7% a 2% dopo 14 giorni di idratazione); al contrario l'aggiunta dello stesso additivo al sistema alite + 2% di C_3A fa aumentare la percentuale di silicato idratato da 15,9% a 19,2% dopo 14 giorni di idratazione.



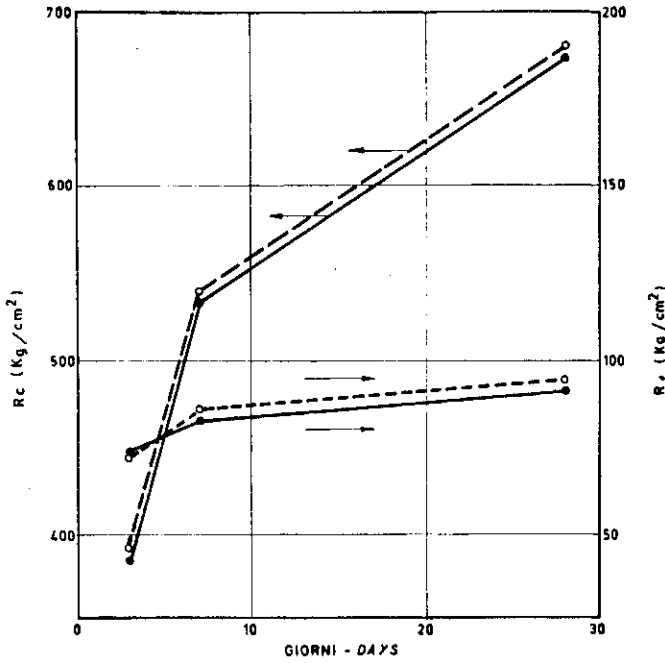
4 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento pozzolanico.

4 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of pozzolanic cement.

— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS

Owing to this adsorption, the inhibition of the C_3S hydration brought about by the lignosulfonate decreases progressively with the concentration of the additive, and when this concentration in the aqueous phase drops below a certain value (1 g/l according to Ramachandran [2]) the hydration of the silicate is accelerated. This result is confirmed by the X-ray diffraction patterns (Table 3): at 2, 12 and 24 hours C_3S is more hydrated in the additive-free cement, while the opposite result can be noticed after 3 days of curing.

These results agree with those obtained by Young [23]. He has found that the addition of lignosulfonate to alite causes a strong reduction of the percentage of hydrated silicate (from 16.7% to 2% after 14 days of hydration); conversely the addition of the same additive to the system alite + 2% C_3A results in an increase of the percentage of the hydrated silicate from 15.9% to 19.2% after 14 days of hydration.



5 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento d'altoforno.

5 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of blast furnace cement.

— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS



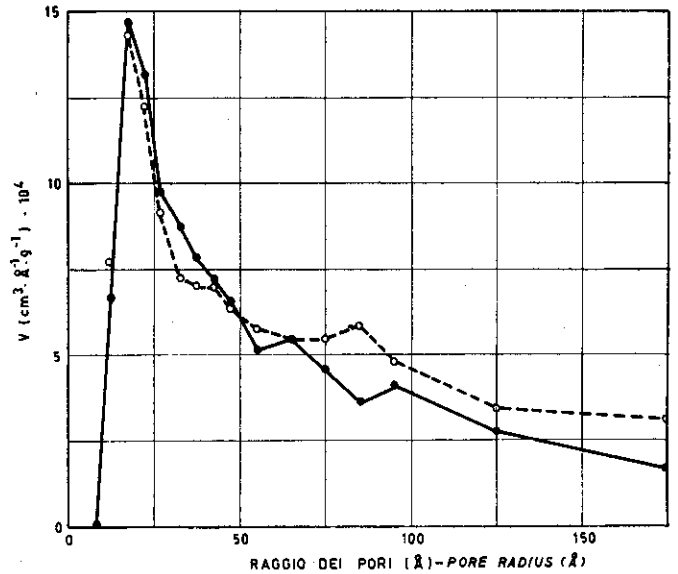
7 - Microfotografia della pasta di cemento Portland n. 3 a 7 giorni di idratazione con LSC ($\times 40000$).

7 - Micrography showing paste of Portland cement n. 3 with CLS at 7 days of curing ($\times 40000$).



6 - Microfotografia della pasta di cemento Portland n. 3 a 7 giorni di idratazione senza LSC ($\times 60000$).

6 - Micrography showing paste of Portland cement n. 3 without CLS at 7 days of curing ($\times 60000$).



8 - Distribuzione dimensionale dei pori: volume (V) in funzione del raggio dei pori. Cemento Portland n. 3 idratato a 7 giorni.

8 - Pore size distribution curve: volume (V) versus pore radius. Portland cement n. 3 hydrated for 7 days.

— senza LSC - without CLS
 - - - con LSC - with CLS

TABELLA 4
Proprietà superficiali delle paste di cemento idratate per 7 giorni

TABLE 4
Surface properties of the cement pastes hydrated for 7 days

Tipo di cemento Type of cement	V _p (cm ³ /g)		S _{BET} (m ² /g)		S _{CUM} (m ² /g)		% Ca(OH) ₂		p.a.f. (%)	
	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS	con LSC with CLS	senza LSC without CLS
Portland n. 1	0,12	0,11	53,1	48,4	46,9	43,7	17,2	15,9	14,6	13,6
Portland n. 2	0,11	0,10	49,2	44,7	43,8	40,3	15,4	14,2	13,6	12,2
Portland n. 3	0,11	0,09	47,6	43,2	42,3	39,4	15,3	13,7	13,4	12,0
Pozzolatico - Pozzolanic	0,11	0,11	47,1	45,4	42,9	40,4	3,6	3,5	10,8	10,8
Altoforno - Blast furnace	0,10	0,10	46,0	43,7	40,1	38,3	7,1	7,0	11,6	11,6

V_p volume dei pori di raggio inferiore a 200 Å per grammo di pasta
 S_{BET} area superficiale specifica per grammo di pasta, calcolata col metodo BET
 S_{CUM} area superficiale specifica per grammo di pasta, calcolata dalla distribuzione dimensionale dei pori [29]
 % Ca(OH)₂ percento di calce di idrolisi riferita al peso di cemento iniziale determinato mediante analisi termogravimetrica
 p.a.f. perdita al fuoco riferita al peso di cemento iniziale.

V_p pore volume with radius smaller than 200 Å per gram of paste
 S_{BET} specific surface area per gram of paste determined by BET method
 S_{CUM} specific surface area per gram of paste determined by pore size distribution curve [29]
 % Ca(OH)₂ percentage of hydrolysis lime per gram of initial cement determined by thermogravimetric analysis
 p.a.f. ignition loss per gram of initial cement.

Ciach e Swenson [24], inoltre, hanno trovato che l'effetto ritardante del ligninsolfonato sull'idratazione dei silicati è molto più forte sulla miscela C₃S + gesso che sulla miscela C₃S + C₃A + gesso.

Le resistenze meccaniche (fig. 1) mostrano un andamento sostanzialmente in accordo con i risultati suesposti; inizialmente il ligninsolfonato, in concentrazioni elevate, fa diminuire la resistenza a 1 giorno; alle stagionature successive, invece, quando l'additivo è adsorbito in gran parte dai prodotti di idratazione, e la fase acquosa risulta quindi meno concentrata, le resistenze meccaniche sono più elevate nei cementi additivati. È degno di nota, inoltre, che, a parità di stagionatura, il miglioramento delle resistenze meccaniche risulta tanto più grande quanto più elevato è il contenuto di C₃S (figg. 1-5 e tabella 1). Sebbene questi dati indichino una significativa interdipendenza tra l'idratazione del C₃S e l'andamento delle resistenze, non si può escludere che le proprietà meccaniche dei cementi idratati in presenza di additivi organici dipendano anche dalle variazioni morfologiche dei prodotti idratati.

Le osservazioni al microscopio elettronico non consentono però di rilevare differenze apprezzabili tra le morfologie dei prodotti idratati con e senza ligninsolfonato. In tutti i casi sono stati osservati ammassi di particelle tondeggianti irregolari, di foglietti e di elementi fibrosi, questi ultimi in quantità molto meno rilevanti che nelle paste di C₃S e di C₂S. Le microfotografie delle figg. 6 e 7 mostrano, per esempio, le paste idratate del cemento portland n. 3 dopo 7 giorni di idratazione. Situazioni analoghe sono state osservate con gli altri cementi. Questi risultati sono sostanzialmente in accordo con quelli riportati da Ciach e Swenson che hanno studiato l'effetto del ligninsolfonato sulla morfologia dei prodotti idratati sia del cemento portland che di miscele sintetiche dei composti puri [25], [26]. Risultati alquanto diversi sono invece riportati da diversi autori che hanno esaminato l'effetto del ligninsolfonato sui prodotti di idra-

Ciach and Swenson [24], moreover, have shown that the retarding effect of the lignosulfonate on the hydration of the silicates is much stronger for the mixture C₃S + gypsum than for the mixture C₃S + C₃A + gypsum.

The strengths (Fig. 1) show a trend which substantially is in accordance with the results reported above; initially the lignosulfonate, present in a high concentration, causes a decrease in the strength at 1 day; after longer curing times, however, when the additive is adsorbed to a large extent by the products of hydration, and the aqueous phase becomes less concentrated, the strengths are higher in the CLS containing cements. It is worth noticing, moreover, that, after the same period of curing, the improvement in the strength is proportional to the C₃S content (Figs. 1-5 and Table 1). Although the sedata indicate that the larger is the increase in the strength the higher is the percentage of C₃S, one cannot rule out the possibility that the mechanical properties of the hydrated cements containing organic additives are influenced also by the morphological variations of the hydrated products.

The examination of the electron micrographs does not allow to detect appreciable differences in the morphologies of the products hydrated with and without lignosulfonate. In every case clusters of roundish irregular particles, of sheets and of interlocking fibers have been observed; the fibrous clusters are here present to a much lesser extent than in the C₃S and C₂S pastes. The photomicrographs of Fig. 6 and 7 show, for example, the hydrated pastes of Portland cement no. 3 after 7 days of hydration. Analogous results have been obtained with the other cements. They are substantially in accordance with those obtained by Ciach and Swenson, who have investigated the effect of the lignosulfonate on the morphology of the hydrated products both of Portland cement and of synthetic mixtures of the pure constituents [25], [26].

tazione dei singoli composti puri. Adamovich [27], per esempio, ha trovato che i prodotti di idratazione del C_3S o del C_2S ottenuti in presenza dell'additivo sono caratterizzati da un maggior numero di elementi fibrosi. Per quanto concerne l'effetto del ligninsolfonato sulla morfologia dei prodotti di idratazione del C_3A , alcuni autori [28] hanno osservato cristalli aciculari, altri [3] [15] invece lamine esagonali più sottili di quelle ottenute in assenza di additivo.

Chatterj [15] ha trovato cristalli aciculari di ettringite accanto a lamine di alluminati esagonali idrati quando il C_3A è idratato in presenza di ligninsolfonato e gesso.

L'aggiunta del ligninsolfonato non provoca una vistosa modifica delle proprietà superficiali del cemento idratato: l'area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (tabella 4) passa per esempio da $43 \text{ m}^2/\text{g}$ a $47 \text{ m}^2/\text{g}$ di pasta circa per aggiunta dell'additivo al cemento Portland n. 3 dopo 7 giorni di idratazione.

L'aumento dell'area superficiale è in parte attribuibile al maggior grado di idratazione dei cementi additivati, come si può dedurre dai dati della calce d'idrolisi e della perdita a fuoco (tabella 4) e in parte al maggior volume di pori di raggio superiore a 70 \AA circa, come si può osservare dagli spettri porosimetrici riportati in fig. 8. Le distribuzioni dimensionali dei pori di raggio compreso tra 10 e 70 \AA circa sono invece praticamente coincidenti per i cementi con e senza LSC.

La diversa distribuzione dimensionale dei pori di raggio maggiore (70 \AA) consente di interpretare l'effetto dell'aggiunta dell'LSC sul ritiro del cemento idratato. I dati della tabella 5 mostrano che il ritiro a 7 giorni è maggiore nei cementi additivati e l'effetto è più marcato nei cementi Portland che in quelli d'altoforno o pozzolanico. A 90 giorni, invece, la differenza è sensibilmente minore e in qualche caso è addirittura nulla. Il fatto che il ritiro dei cementi contenenti LSC avvenga più celermente che in quelli privi di additivo è in accordo con i risultati riportati da Mielenz [7] e da Bruere e Newbegin [29]. La causa di ciò è proba-

Rather different results are quoted by different researchers who have studied the effect of the lignosulfonate on the hydration products of the pure constituents. Adamovich [27], for example, has found that the hydration products of C_3S or C_2S containing the additive are characterized by a larger number of fibrous clusters. As far as the influence of the lignosulfonate on the morphology of the hydration products of C_3A is concerned, some authors [28] have noticed acicular crystals, while others [3] [15] have observed hexagonal platelets thinner than those obtained in the additive-free products. Chatterj [15] has found acicular crystals of ettringite accompanied by sheets of hexagonal hydrated aluminates when C_3A is hydrated in presence of lignosulfonate and gypsum. The addition of lignosulfonate does not result in a striking modification of the surface properties of the hydrated cement; the specific surface area calculated according to the BET method (Table 4) increases, for example, approximately from $43 \text{ m}^2/\text{g}$ to $47 \text{ m}^2/\text{g}$ of paste due to the addition of CLS to the Portland cement no. 3 after 7 days of hydration.

The increase in the surface area is partly ascribable to the higher degree of hydration of the CLS containing cements, as can be deduced from the data concerning the hydrolysis lime and the ignition loss (Table 4), and partly to the larger volume of the pores with radius larger than approximately 70 \AA , as can be observed in the pore size distribution curves shown in Fig. 8. The pore size distribution curves for the range of the pore radii 10- 70 \AA are, on the other hand, virtually the same for both doped and undoped cements.

The different pore size distribution curve for the pores of radius larger than 70 \AA allows to understand the influence of the CLS addition on the shrinkage of the hydrated cement. The data of Table 5 show that the shrinkage after 7 days is greater in the CLS containing cements and that this effect is more pronounced in the Portland cements than in the pozzolanitic and blast furnace cements. After 90 days the difference is remarkably lower and in some cases even disappears. The fact that the shrinkage in the CLS containing cements occurs more rapidly than in the undoped ones is

Tipo di cemento <i>Type of cement</i>	Ritiro a 7 giorni (mm/m) <i>Shrinkage at 7 days</i>		Ritiro a 90 giorni (mm/m) <i>Shrinkage at 90 days</i>	
	senza LSC <i>without CLS</i>	con LSC <i>with CLS</i>	senza LSC <i>without CLS</i>	con LSC <i>with CLS</i>
	Portland n. 1	0,62	0,92	1,10
Portland n. 2	0,45	0,73	0,83	0,86
Portland n. 3	0,53	0,74	0,91	0,90
Pozzolanico <i>Pozzolanitic</i>	0,63	0,78	0,93	0,94
Altoforno <i>Blast furnace</i>	0,50	0,62	0,89	0,89

TABELLA 5

Ritiro dei provini di malta idratati per 1 giorno e stagionati in ambiente con U.R. del 50%

TABLE 5

Shrinkage of the specimens of mortar hydrated 1 day and cured in an atmosphere with R.H. of 50%

bilmente da ascrivere al maggior contenuto di pori più grandi dai quali l'acqua può uscire più rapidamente che da quelli di dimensione minore (10-70 Å).

CONCLUSIONI

L'influenza del ligninsolfonato sui tempi di presa dei cementi sembra essere in gran parte interpretabile sulla base delle seguenti indicazioni: a) il ligninsolfonato accelera inizialmente l'idratazione del C_3A ; b) dopo la formazione dei primi prodotti di idratazione (solfoalluminati e alluminati idrati) questi adsorbono fortemente le molecole organiche ed il processo di idratazione degli alluminati risulta fortemente ritardato. A causa di ciò il tempo della presa iniziale aumenta di poco o addirittura diminuisce se il cemento è ricco in C_3A . Nel cemento pozzolanico ed in quello d'altoforno, più poveri in C_3A , il tempo di inizio presa è sensibilmente allungato per aggiunta di LSC. I tempi di presa finale risultano notevolmente più lunghi per tutti i cementi additivati.

L'effetto dell'LSC sulle resistenze meccaniche è in gran parte imputabile al fatto che l'idratazione del C_3S è ritardata o accelerata a seconda che la concentrazione dell'additivo superi o non un certo valore: per aggiunte relativamente moderate di additivo, per esempio 0,2% come nel presente lavoro, l'idratazione è inizialmente ritardata; successivamente, quando gli alluminati idrati e gli idrosilicati adsorbono il ligninsolfonato il processo risulta essere sensibilmente accelerato. Ciò provoca una diminuzione delle resistenze meccaniche dopo 1 giorno di idratazione ed un aumento delle stesse alle stagionature successive. Naturalmente, maggiori benefici possono essere ottenuti dall'aggiunta di LSC se gli impasti sono effettuati con un minor rapporto acqua/cemento come consente di fare l'effetto fluidificante dell'additivo.

Nei cementi additivati sono presenti in maggior numero pori di dimensione più grande di 70 Å dai quali l'acqua può fuoriuscire più rapidamente quando avviene il ritiro del cemento idratato.

Gli effetti del ligninsolfonato sulle resistenze meccaniche, sulle proprietà superficiali e sul ritiro del cemento pozzolanico e del cemento d'altoforno risultano inferiori a quelli osservati per i cementi Portland.

* * *

Gli autori desiderano ringraziare i Proff. A. Berio e R. Turriziani per il costante interessamento e per l'utile discussione del lavoro, il dr. L. Massidda per le osservazioni al microscopio elettronico ed il Sig. G. Mattana per l'esecuzione delle prove meccaniche.

Gennaio 1973

in accordance with the results quoted by Mielenz [7] and by Bruere and Newbegin [29]. This difference in behavior can probably be ascribed to the higher percentage of larger pores from which water can escape more rapidly than from the smaller ones (10-70 Å).

CONCLUSIONS

The influence of calciumlignosulfonate on the setting times of cements could be interpreted on the basis of the following indications: a) the lignosulfonate initially accelerates the hydration of C_3A ; b) as soon as the first products of hydration (sulfoaluminates and aluminates hydrated) are formed, they strongly adsorb the organic molecules and the process of hydration of the aluminates is consequently considerably retarded. Therefore the initial setting time slightly increases or even decreases for a C_3A -rich cement. On the other hand, in the pozzolanic and blast furnace cements, with less C_3A , the initial setting time becomes remarkably longer when CLS is used as additive. The final setting times are much longer for all cements containing the additive.

The modifications of the strengths caused by the addition of CLS can be to a large extent ascribed to the fact that the hydration of C_3S is retarded or accelerated depending on whether or not the additive concentration is larger than a certain value: upon relatively small additions of lignosulfonate, for example 0.2% as in the present work, the hydration is initially retarded; later on, when the aluminates and the silicates hydrated adsorb the additive, the process is considerably accelerated. The result is a reduction of the strengths after 1 day of hydration and their increase at longer curing times. Obviously the beneficial effect of the CLS addition can be enhanced if mixes with a lower water/cement ratio are prepared, which is possible due to the fluidifying action of the additive.

In the CLS containing cements, pores with radius larger than 70 Å are more abundant, hence water can get out of them more rapidly during the shrinkage of hydrated cement.

The effects induced by the lignosulfonate on the strengths, the surface properties and the shrinkage of both the pozzolanic and the blast furnace cements are smaller than those observed in the Portland cements.

* * *

The authors wish to thank Prof. A. Berio and Prof. R. Turriziani for their constant interest and for the helpful discussion of the paper, Dr. L. Massidda for the observations with the electron microscope, and Mr. G. Mattana for executing the mechanical tests.

January, 1973

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] B. BLANK, D.R. ROSSINGTON, L.A. WEILAND: *J. Am. Cer. Soc.* 46, 395, (1963).
- [2] V.S. RAMACHANDRAN: *Cement and Concrete Research*, 2, 2, 179, (1972).
- [3] V.S. RAMACHANDRAN, R.F. FELDMAN: *Cement Technology*, 2, 4, 121, (1971).
- [4] P. SELIGMAN, N.R. GREENING: *Highway Research Record* 62, 80, (1964).
- [5] S. SUZUKI, S. NISHI: *Semento Gijutsu Nenpo*, 13, 160, (1959).
- [6] J.F. YOUNG: *Cement and Concrete Research*, 2, 415, (1972).
- [7] R.C. MIELENZ: *Proc. Fifth Intern. Symp. Chemistry of Cements*, Tokyo, 1968, Vol. IV, 1, Cement Assoc. of Japan, Tokyo, (1969).
- [8] F.M. ERNSBERGER, F.W.G. FRANCE: *J. Physical and Colloid Chemistry*, 52, 267, (1948).
- [9] M.E. PRIOR, A.B. ADAMS: *Am. Soc. Testing Mat. Spec. Tech. Publ.*, 266, 170, (1960).
- [10] T.C. POWERS: *J. Portland Cement Assn. Res. and Dev. Lab.*, 6, 19, (1964).
- [11] J.F. YOUNG: *J. Am. Cer. Soc.* 53, 65, (1970).
- [12] W.C. HANSEN: *Proc. Third Intern. Symp. Chemistry of Cements*, London, 1952, 598. Cement and Concrete Association, London.
- [13] J.H. TAPLIN: *Proc. Fourth Intern. Symp. Chemistry of Cements*, Washington D.C., 1960 U.S. Natl. Bur. Stand. Vol. II, 921 (1962).
- [14] N.R. GREENING: *referimento 41 nel lavoro [6] - reference 41 in paper [6]*.
- [15] S. CHATTERJ: *Indian Concrete Journal* 41, 151, (1967).
- [16] T.D. CIACH, E.G. SWENSON: *Cement and Concrete Research* 1, 143, (1971).
- [17] V.S. RAMACHANDRAN, R.F. FELDMAN: *Matériaux et Constructions* 5, No. 26, 67, (1972).
- [18] R. SERSALE: *La Ricerca Scientifica* 27, No. 3, 777 (1957).
- [19] H.N. STEIN: *J. Appl. Chem.* 13, No. 5, 228, (1963).
- [20] E. CREPAZ, A. RACCANELLI: *Ind. Ital. Cem.* 9, 819, (1964).
- [21] E.E. SEGALOVA, E.S. SOLV'eva, P.A. REBINDER: *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 117, 1034, (1957); *Chem. Abstr.* 52, 7652 f, (1958).
- [22] S. DIAMOND: *J. Am. Cer. Soc.* 54, 273, (1971).
- [23] J.F. YOUNG: *J. Am. Cer. Soc.* 52, 44, (1969).
- [24] T.D. CIACH, E.G. SWENSON: *Cement Concrete Research*, 1, 257, (1971).
- [25] T.D. CIACH, E.G. SWENSON: *Cement Concrete Research*, 1, 367, (1971).
- [26] T.D. CIACH, E.G. SWENSON: *Cement Concrete Research*, 1, 515, (1971).
- [27] A.N. ADAMOVICH: *Reports of Symposium on the Chemistry of Cements*, 394, Moscow (1956).
- [28] J.E. YOUNG: *Magazine of Concrete Research* 14, 137, (1962).
- [29] G.M. BRUERE, J.D. NEWBEGIN: *RILEM Intern. Symp. on Admixtures for Mortar and Concrete*, Brussels, Topic IV/5, 61, (1967).
- [30] M. COLLEPARDI, G. ROSSI, G. USAI: *L'Industria Italiana del Cemento*, 10, 657 (1968).

L'INFLUENZA DEL LIGNINSOLFONATO DI CALCIO SULL'IDRATAZIONE DEI CEMENTI - *Riassunto* - È stata studiata l'influenza del ligninsolfonato di calcio sull'idratazione dei cementi Portland, pozzolanico e d'alto forno. Sono state esaminate alcune proprietà del cemento idratato, importanti dal punto di vista pratico come il tempo di presa, la resistenza meccanica ed il ritiro, e sono state correlate con le principali caratteristiche chimiche e fisiche dei prodotti idratati rilevate mediante la microscopia elettronica, l'analisi della struttura porosa, l'analisi diffrattometrica ai raggi X e l'analisi termogravimetrica.

THE INFLUENCE OF CALCIUM LIGNOSULFONATE ON THE HYDRATION OF CEMENTS - *Synopsis* - The effect of calcium lignosulphonate on the hydration of Portland, pozzolanic and slag cements has been studied. Some important practical properties of hydrated cement, such as setting time, mechanical strength and shrinkage have been measured and related to the principal chemical and physical features of hydrated products examined by electron microscopy, pore structure analysis, X-ray diffraction technique and thermogravimetric analysis.

L'INFLUENCE DU LIGNINSULPHONATE DE CALCIUM SUR L'HYDRATATION DES CEMENTS - *Résumé* - On a étudié l'influence du ligninsulphonate de calcium sur l'hydratation de ciment Portland, pouzzolanique et de haut fourneau. On a examiné le temps de prise, la résistance mécanique et le retrait, qui sont importants en ce qui concerne la pratique, en les correlant avec les principales caractéristiques chimiques et physiques des produits hydratés qu'on a relevé avec des observations au microscope électronique, l'analyse de la porosité, l'analyse aux rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

DER EINFLUSS DES KALCIUM LIGNINSULFONAT AUF DIE HYDRATATION DER ZEMENTE - *Zusammenfassung* - Es wird der Einfluss von Kalciumligninsulfonat auf die Hydratation der Portland-, Pozzolan- und Hüttenzemente untersucht. Die Bindungszeit, die mechanische Festigkeit und die Volumkontraktion, die auf Grund ihrer praktischen Bedeutung wichtig sind, wurden erforscht und mit den wichtigsten chemischen und physikalischen Hydratationsprodukten, durch Elektronenmikroskopie, Röntgen- und thermogravimetrische Analyse bestimmt, in Beziehung genommen.