

L'EFFETTO DEL CLORURO DI CALCIO SULLE PROPRIETÀ DELLE PASTE DI CEMENTO (*)

THE INFLUENCE OF CALCIUM CHLORIDE ON THE PROPERTIES OF CEMENT PASTES (*)

Mario Collepari, Aldo Marcialis, Vincenzo Solinas

INTRODUZIONE

In note precedenti sono stati pubblicati i risultati dell'effetto dei più importanti additivi sulle proprietà reologiche [1] delle paste fresche di cemento e quelli dell'influenza del ligninsolfonato di calcio [2] sull'idratazione di cinque cementi prodotti industrialmente: tre portland, un pozzolanico e un cemento d'altoforno. In questa nota vengono discussi i risultati ottenuti sull'influenza del cloruro di calcio sulle proprietà delle paste degli stessi cementi.

Il cloruro di calcio è generalmente impiegato per accelerare l'indurimento del cemento portland. La sua azione si esplica principalmente attraverso un aumento della velocità di idratazione del silicato tricalcico. L'effetto del cloruro su questa reazione è stato studiato [3-5] nei nostri Istituti, e, oltre all'aumento della velocità di idratazione, si sono messe in evidenza le variazioni delle proprietà superficiali e del carattere morfologico del prodotto idratato. Modifiche meno marcate nella velocità di reazione, nell'area superficiale specifica e nella morfologia dell'idrosilicato sono state osservate per aggiunta del cloruro al beta-silicato bicalcico [6, 7].

Infine, oltre all'idratazione dei silicati, anche quella dell'aluminato tricalcico e della fase ferritica risultano modi-

INTRODUCTION

In previous notes we have published the results of the studies of the effect of the most important additives on the rheological properties [1] of fresh cement pastes and of the effect of calciumlignosulfonate [2] on the hydration of five commercial cements: three Portland, one Portland-pozzolana and one Portland-blast furnace cement. In this note the results of the studies concerning the influence of calcium chloride on the properties of the pastes of the same cements will be discussed.

Calcium chloride is generally used to accelerate the hardening of Portland cement. Its action appears mainly as an increase of the rate of hydration of tricalcium silicate. The effect of calcium chloride on this reaction has been investigated [3-5] in our Institutes; besides the increase in the hydration rate, the modifications of the surface properties and of the morphological characteristics of the hydrated product have been pointed out. Less important changes in the hydration rate, in the specific surface area and in the morphology of the hydrated silicate have been observed upon addition of calcium chloride to beta-dicalciumsilicate [6, 7].

Finally, besides the hydration of the silicates, also that of tricalcium aluminate and of the ferric phase are modified

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

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

ficata dall'aggiunta del CaCl_2 : in presenza di cloruro la reazione tra C_3A o C_4AF e gesso avviene più rapidamente [8, 9].

MATERIALI E METODI

Le analisi chimiche e le composizioni mineralogiche dei cementi, della pozzolana e della loppa sono riportate in un precedente lavoro [2], unitamente alle modalità di esecuzione delle prove di presa, di resistenza meccanica, di ritiro e della determinazione dell'acqua di impasto per la consistenza normale. Su alcuni campioni di pasta idratata (rapporto acqua/cemento = 0,5; temperatura = 25° C) sono state eseguite le analisi ai raggi X, le analisi termodifferenziale e termoponderale, le isoterme di adsorbimento per la determinazione delle proprietà superficiali, e le osservazioni al microscopio elettronico.

Il cloruro di calcio è stato impiegato sciogliendo il sale nell'acqua di impasto in modo da avere una soluzione 0,72 N. Questa concentrazione, per il rapporto acqua/cemento 0,5, corrisponde a un'aggiunta del 2% di CaCl_2 rispetto al peso di cemento.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I dati riportati nella tabella 1 mostrano che, per tutti i cementi esaminati, l'aggiunta del cloruro di calcio non modifica la percentuale di acqua di impasto necessaria ad ottenere la consistenza normale. I tempi di inizio e di fine presa risultano di qualche ora più brevi in presenza del cloruro. I dati sopra menzionati sono in accordo con l'aumento della viscosità plastica e del limite di scorrimento delle paste cementizie provocato dall'aggiunta del cloruro

TABELLA 1
Effetto del CaCl_2 sull'acqua di impasto e sui tempi di presa.

TABLE 1
Effect of CaCl_2 on the water content for standard consistency and on setting times.

Tipo di cemento Type of cement	Acqua di impasto Water content %		Tempo di presa iniziale (ore) Initial setting time (hours)		Tempo di presa finale (ore) Final setting time (hours)	
	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2
	Portland n. 1	26,0	26,0	3,33	2,33	5,85
Portland n. 2	27,5	27,5	2,83	2,08	5,25	3,25
Portland n. 3	28,0	28,0	3,85	2,66	6,85	4,08
Pozzolanic - Pozzolanic	30,0	30,0	5,00	2,50	7,85	4,17
D'altoforno Blast furnace	29,0	29,0	4,50	2,66	7,08	4,00

by the CaCl_2 addition: in presence of calcium chloride the reaction between C_3A or C_4AF and gypsum takes place more rapidly [8, 9].

MATERIALS AND METHODS

The chemical analyses and mineralogical compositions of cements, pozzolana and slag are reported in a previous paper [2], as well as the procedures used to perform the tests of setting, strength, and shrinkage, and to determine the water content for standard consistency. Some samples of hydrated paste (water/cement ratio = 0.5; temperature = 25° C) have been submitted to the X-ray diffraction analysis, the differential thermal and thermogravimetric analyses, the nitrogen adsorption to determine the surface properties from the adsorption isotherms and finally to the observations with the electron microscope.

Calcium chloride has been dissolved in the mixing water, in the amount necessary to give a 0.72 N solution. This concentration, for the water/cement ratio = 0.5, corresponds to a 2% addition of CaCl_2 by weight with respect to cement.

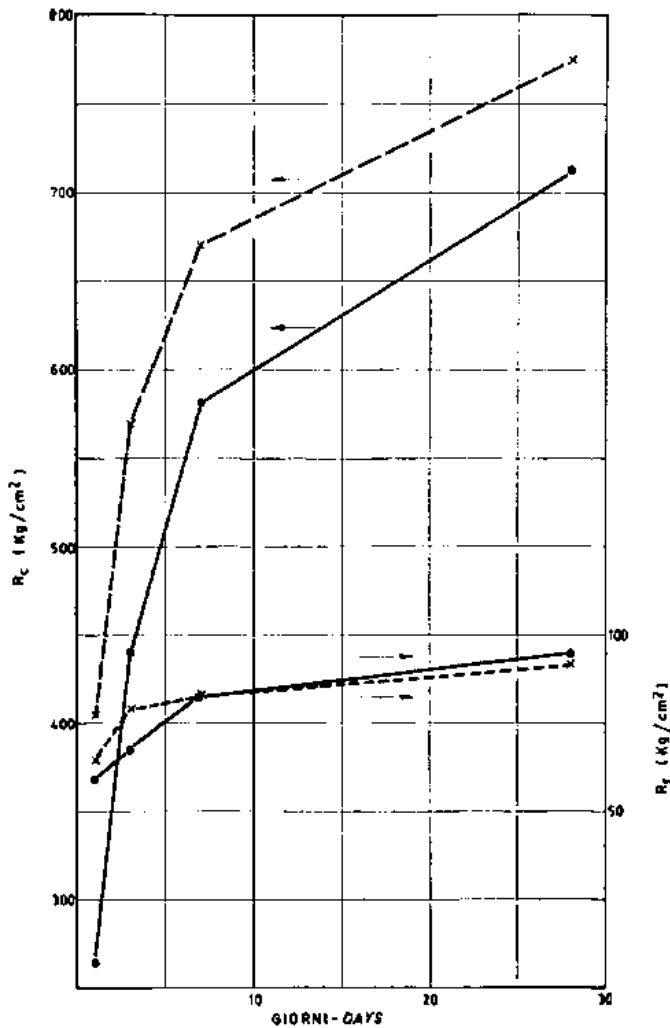
RESULTS AND DISCUSSION

The data presented in Table 1 show that, for every cement examined, the addition of calcium chloride does not change the water content for standard consistency. The initial and final setting times become few hours shorter in presence of the additive. The aforementioned data agree with the increase of the plastic viscosity and of the yield stress of the cement pastes, caused by the chloride addition during the time pre-

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

TABLE 2
X-rays line intensity of alite (1.76 Å) and of C_3A (1.56 Å) in arbitrary units. Portland Cement n. 2.

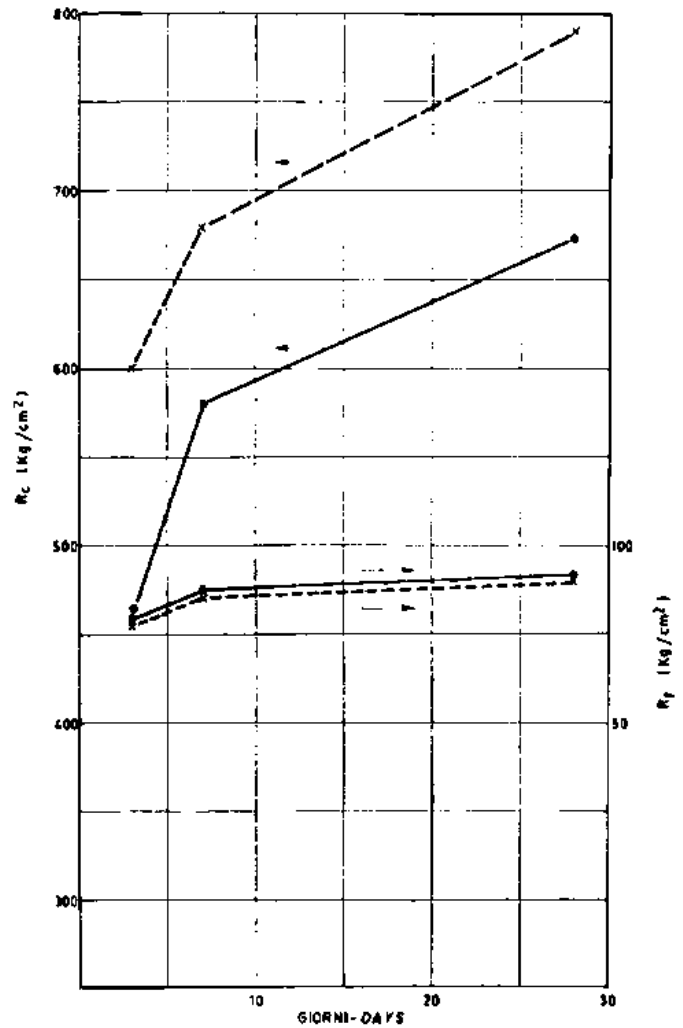
Tempo di idratazione (ore) Time of hydration (hours)	Intensità del riflesso del C_3S X-rays line intensity of C_3S		Intensità del riflesso del C_3A X-rays line intensity of C_3A	
	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2
	0	100	100	100
2	95	85	90	85
12	75	50	30	20
24	60	40	20	10
72	50	30	10	10



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 additivo - without additive
 - - - con additivo - with additive



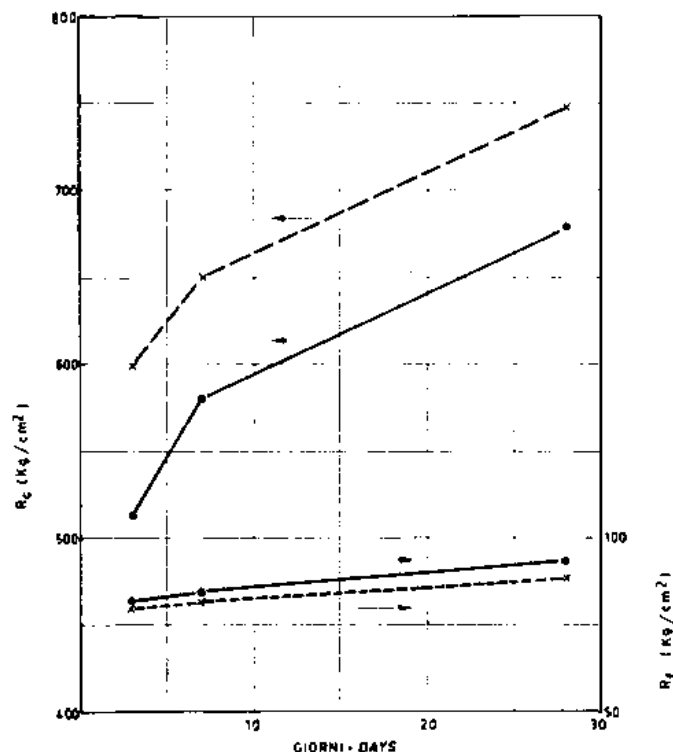
2 - Resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento Portland n° 2.

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

— senza additivo - without additive
 - - - con additivo - with additive

nel tempo che precede l'inizio della presa [1]. La diminuzione dei tempi di presa e la variazione delle proprietà reologiche delle paste fresche di cemento possono essere ascritte all'effetto accelerante esercitato dal cloruro sulla idratazione del C_3S ed in minor misura su quella del C_3A . Nella tabella 2 sono riportati, per esempio, le intensità dei riflessi dell'alite e del C_3A presenti nel cemento Portland n. 2 dopo diversi tempi di idratazione. Dopo 2 ore, in presenza di $CaCl_2$ la percentuale di C_3S idratato passa dal 5% al 15% circa, mentre quella del C_3A idratato dal 10 al 15% circa. Dopo 12 ore, le percentuali di C_3S e C_3A idratati sono rispettivamente del 25 e del 70% in assenza di additivo, e del 50 e dell'80% circa in presenza del cloruro. Inoltre, dopo 12 ore di idratazione accanto all'ettringite si può osservare il monocloruro alluminato di calcio idrato con il riflesso a 7,9 Å.

ceding the initiation of set [1]. The reduction of the setting times and the variation of the rheological properties of the fresh cement pastes can be ascribed to the accelerating effect of calcium chloride on the hydration of C_3S and, to a lesser extent, on that of C_3A . In Table 2, for example, are shown the intensities of the peaks of alite and C_3A present in Portland cement n. 2 after different times of hydration. After 2 hours, in presence of $CaCl_2$, the percentage of hydrated C_3S rises approximately from 5% to 15%, while that of hydrated C_3A increases from about 10% to 15%. After 12 hours the amounts of hydrated C_3S and C_3A are respectively 25 and 70% without the additive, and about 50 and 80% with it. Moreover, after 12 hours hydration, together with ettringite, one can observe the monochloride calcium aluminate hydrated having the peak at 7.9 Å.



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

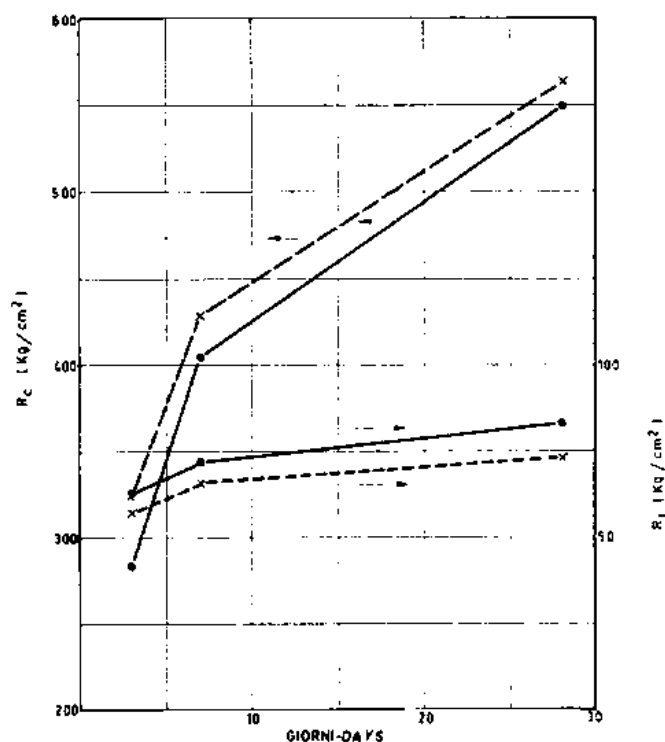
3 - Compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of Portland cement n° 3.

— senza additivo - without additive
 - - - con additivo - with additive

L'aggiunta del cloruro provoca un aumento della resistenza meccanica a compressione (R_c) per tutti i leganti con un effetto massimo per il cemento d'altoforno e minimo per quello pozzolanico (figg. 1-5). Alla stagionatura di 7 giorni, per esempio, a causa dell'aggiunta del cloruro, R_c aumenta del 19% per il cemento d'altoforno e solo dell'8% per quello pozzolanico. Con i cementi portland l'aumento è del 12-16%.

Nell'idratazione del C_3S puro sono stati osservati incrementi notevolmente più elevati di resistenza meccanica [5]. Anche l'effetto accelerante del $CaCl_2$ è risultato più marcato nell'idratazione del C_3S puro che non in quella dei cementi idratati [3, 5].

L'eccellente effetto accelerante del cloruro sull'indurimento del cemento d'altoforno (fig. 5) è da mettere in relazione con un processo di attivazione della loppa oltre che con l'aumento di velocità di idratazione del C_3S presente nel clinker Portland. Teoreanu e Rotaru [10] hanno mostrato che le loppe utilizzate per la produzione dei cementi d'altoforno possono indurire in presenza di cloruro di calcio. Secondo questi autori, con un'aggiunta del 2% di $CaCl_2$ è possibile talvolta attivare l'idratazione della loppa meglio che con un'aggiunta del 30% di clinker; in ogni caso l'aggiunta del cloruro e del clinker attiva l'idratazione della loppa più che il solo clinker.



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 Portland pozzolana cement.

— senza additivo - without additive
 - - - con additivo - with additive

The calcium chloride addition is responsible also for the higher compressive strength (R_c) of all binders, the largest increase being observed in the Portland-blast furnace cement and the smallest in the Portland-pozzolana cement (figs. 1-5). After 7 days of curing, for example, due to the calcium chloride addition, R_c increases 19% for the Portland-blast furnace and only 8% for the Portland-pozzolana cement. In the Portland cements the increase is 12-16%.

In the hydration of pure C_3S a much larger increase of the strength has been observed [5]. Also the accelerating effect of $CaCl_2$ appeared to be stronger in the hydration of pure C_3S than in the hydration of cements [3, 5].

The excellent accelerating action of calcium chloride on the hardening of Portland-blast furnace cement (Fig. 5) is related to an activation process of the slag and not only to the increased hydration rate of the C_3S present in Portland cement clinker. Teoreanu and Rotaru [10] have demonstrated that the slags used in the production of the Portland-blast furnace cements can harden in presence of calcium chloride. According to these authors, with an addition of 2% $CaCl_2$, it is possible sometimes to activate the hydration of slag better than with a 30% addition of clinker; in any case the addition of both calcium chloride and clinker activate the hydration of slag more than the clinker alone.

Sia dal punto di vista delle resistenze meccaniche (fig. 4), che da quello dell'idratazione del legante (tabella 3), l'azione del cloruro è risultata meno efficace nel cemento pozzolanico che negli altri leganti. Per aggiunta del CaCl_2 l'incremento di perdita a fuoco dopo 7 giorni di idratazione è del 18-20% per i tre cementi portland, del 21% circa per quello di altoforno e del 12% circa per il cemento pozzolanico. In primo tempo si è pensato che, a causa della sua elevata area superficiale ($30 \text{ m}^2/\text{g}$), la pozzolana avrebbe potuto adsorbire una parte del cloruro, cosicché un'aggiunta più elevata del 2% sarebbe stata necessaria per osservare effetti paragonabili a quelli registrati per gli altri cementi. I risultati delle figg. 6 e 7, dove sono riportate le resistenze meccaniche di provini idratati con aggiunte di 0; 2; 2.8 e 5.6% di CaCl_2 , mostrano però che questa ipotesi è poco plausibile. Infatti, anche per il cemento pozzolanico l'aggiunta ottimale di CaCl_2 è del 2% circa. Si è allora pensato che, a differenza di quanto avviene nel cemento d'altoforno per il quale il cloruro accelera sia l'idratazione del clinker sia quella della loppa, nel cemento pozzolanico il CaCl_2 accelera l'idratazione del clinker (presente nella misura del 70%) mentre non ha praticamente alcuna influenza sulla combinazione della pozzolana con la calce d'idrolisi.

Allo scopo di verificare questa ipotesi sono state preparate miscele 1:3:2 di idrossido di calcio, pozzolana e acqua con e senza CaCl_2 impiegate sotto forma di soluzione 0.72 N. Alle scadenze di 3 e 10 giorni i prodotti ottenuti sono stati analizzati con i raggi X e si è riscontrato, in

As far as both the mechanical strength (Fig. 4) and the hydration of the binder (Table 3) are concerned, it has turned out that the effect of calcium chloride is less effective in the Portland-pozzolana cement than in the other binders. Upon addition of CaCl_2 the increase in the ignition loss after 7 days of hydration is 18-20% for the three Portland cements, 21% approximately for the Portland-blast furnace cement and 12% for the Portland-pozzolana cement. It was first thought that the pozzolana, due to its high specific surface area ($30 \text{ m}^2/\text{g}$), might partly adsorb the chloride, so that an addition larger than 2% would be necessary in order to observe effects comparable to those shown by the other cements. The results shown in fig. 6 and 7, where the strengths of samples hydrated with additions of 0; 2; 2.8 and 5.6% CaCl_2 are reported, demonstrate however that this hypothesis is hardly acceptable. In fact, also for the Portland-pozzolana cement the optimum for CaCl_2 is about 2%. Therefore it has been concluded that, differently from what happens in the Portland-blast furnace cement, where calcium chloride accelerates the hydration of both clinker and slag, in the Portland-pozzolana cement CaCl_2 speeds up the hydration of clinker (whose percentage is 70%) but practically has no influence on the reaction between the pozzolana and the free calcium hydroxide.

In order to check this assumption, mixtures of calcium hydroxide, pozzolana and water 1:3:2 have been prepared, with and without CaCl_2 ; the addition of the salt was made through a 0.72 N solution. After 3 and 10 days the products obtained have been submitted to the X-ray analysis and it

TABELLA 3

Proprietà superficiali delle paste di cemento idratate per 7 giorni.

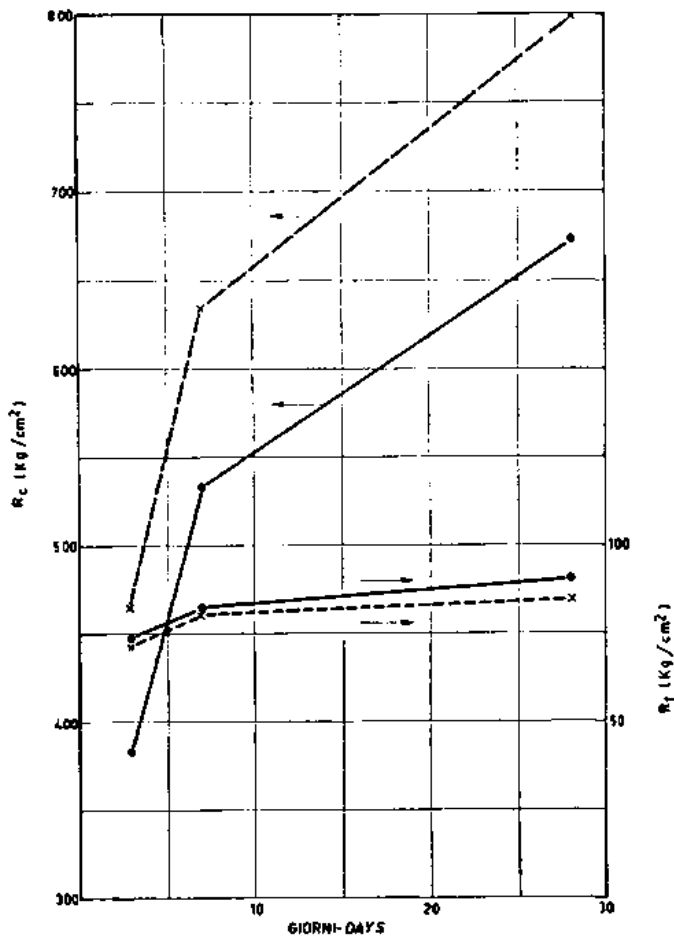
Tipo di cemento Type of cement	V_p (cm^3/g)		S_{BET} (m^2/g)		S_{CURV} (m^2/g)		% $\text{Ca}(\text{OH})_2$		p.a.f. (%)	
	senza CaCl_2	con CaCl_2	senza CaCl_2	con CaCl_2	senza CaCl_2	con CaCl_2	senza CaCl_2	con CaCl_2	senza CaCl_2	con CaCl_2
	without CaCl_2	with CaCl_2	without CaCl_2	with CaCl_2	without CaCl_2	with CaCl_2	without CaCl_2	with CaCl_2	without CaCl_2	with CaCl_2
Portland n. 1	0,11	0,14	48,4	86,2	43,7	80,4	15,9	18,8	13,2	15,8
Portland n. 2	0,10	0,13	44,7	80,0	40,3	74,7	14,2	16,9	12,2	14,4
Portland n. 3	0,09	0,12	43,2	76,3	39,4	68,4	13,7	16,2	12,0	14,4
Pozzolanico - Pozzolanic	0,11	0,12	45,4	61,0	40,4	58,3	3,5	4,9	10,8	12,0
Altoforno - Blast furnace	0,10	0,12	43,7	80,3	38,3	72,3	7,0	8,0	11,6	15,2

TABLE 3

Surface properties of the cement pastes hydrated for 7 days.

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_{CURV} area superficiale per grammo di pasta, calcolata dalla distribuzione dimensionale dei pori
 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 volume of the pores with radius smaller than 200 Å per gram of paste
 S_{BET} specific surface area per gram of paste, calculated according to the BET method
 S_{CURV} specific surface area per gram of paste, calculated from the pore size distribution curve
 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ percent of free calcium hydroxide referred to the initial weight of cement determined by means of thermogravimetric analysis
 p.a.f. ignition loss referred to the initial weight of cement



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 Portland-blast cement.

— senza additivo - without additive
 - - - con additivo - with additive

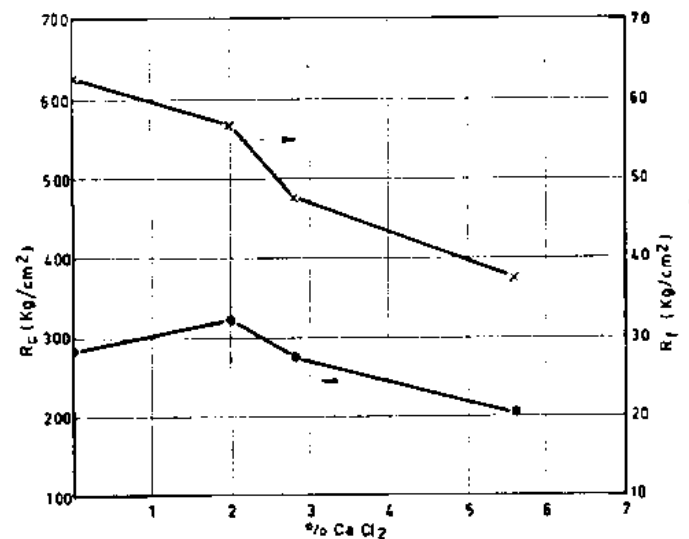
accordo con i dati di Schippa e Turriziani [11], che è presente del cloruro-alluminato di calcio idrato nelle miscele contenenti CaCl_2 . Sui campioni è stato determinato il contenuto di Ca(OH)_2 non combinato mediante analisi termogravimetriche. I risultati ottenuti, riportati in tabella 4, mostrano che l'aggiunta del CaCl_2 non modifica apprezzabilmente la percentuale di calce combinata. Anche Alunno-Rossetti [12] ritiene che il CaCl_2 non ha alcuna influenza sulla reazione tra la calce e la pozzolana o addirittura esercita un'azione negativa sulla resistenza meccanica dei cementi preparati con pozzolane ricche in Al_2O_3 , in quanto si formerebbe il cloroalluminato di calcio idrato con area superficiale specifica minore di quella dell'alluminato di calcio idrato.

I risultati del presente lavoro indicano (figg. 1-5) che, a differenza di quanto avviene nelle prove di resistenza a compressione, l'aggiunta del cloruro provoca in generale

TABELLA 4
 Influenza del CaCl_2 sulla reazione calce-pozzolana.

TABLE 4
 Influence of CaCl_2 on the reaction lime-pozzolana.

Tempo (giorni) Time (days)	% Ca(OH)_2 nel solido % Ca(OH)_2 in the solid	
	con CaCl_2 with CaCl_2	senza CaCl_2 without CaCl_2
0	25,0	25,0
3	20,4	19,5
10	10,0	10,1



6 - Effetto della percentuale di CaCl_2 sulla resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento pozzolanico.

6 - Influence of CaCl_2 percentage on the compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of the Portland-pozzolana cement.

has been found that, in agreement with the data of Schippa and Turriziani [11], the hydrated calcium aluminate chloride is present in the mixtures containing CaCl_2 . The samples have been submitted to the thermogravimetric analysis in order to determine the amount of non combined Ca(OH)_2 present. The results obtained, shown in Table 4, demonstrate that the addition of CaCl_2 does not modify appreciably the percentage of combined lime. Also Alunno-Rossetti [12] thinks that the CaCl_2 addition either has no influence on the reaction between lime and pozzolana, or has an adverse effect on the strength of pozzolanic cements prepared with Al_2O_3 rich pozzolanas, since calcium chloroaluminate hydrate would be formed with specific surface area lower than that of calcium aluminate hydrate.

The results of the present work indicate (figs. 1-5) that, differently from what happens in the tests of the compressive strength, the addition of calcium chloride results in general

una lieve diminuzione della resistenza meccanica a flessione. Kurczyk e Schwiete [13] riferiscono, invece, che l'aggiunta al cemento portland del cloruro di calcio, in misura di circa il 2% in peso, fa aumentare la resistenza a flessione alle brevi stagionature (1-3 giorni) e fa diminuire quella alle lunghe stagionature (28 giorni). Un andamento simile, nel presente lavoro, è stato riscontrato solo con il cemento Portland n. 1 ricco in C_3S .

Nell'idratazione del silicato tricalcico puro, il cloruro da una parte accelera il processo di idratazione, dall'altra modifica radicalmente la morfologia dei prodotti idratati: a causa della presenza del sale si passa da una struttura prevalentemente fibrosa ad una prevalentemente laminare e la modificazione risulta accompagnata da un sensibile incremento della microporosità (raggio dei pori 10-50 Å) e dello sviluppo superficiale. Le distribuzioni dimensionali dei pori (fig. 8) ed i valori delle aree superficiali specifiche (tabella 3) indicano che l'azione del cloruro sulle proprietà dei prodotti di idratazione del cemento è analoga a quella osservata nell'idratazione del C_3S puro.

Gli effetti del $CaCl_2$ sulle proprietà superficiali dei prodotti idratati dei cementi appaiono tuttavia meno rilevanti di quelli osservati sul prodotto di idratazione del C_3S puro. Ciò è in accordo con il fatto che l'influenza del $CaCl_2$ sulle proprietà superficiali del silicato bicalcico idratato è quasi trascurabile se paragonata a quella riscontrata nell'idratazione del C_3S [7].

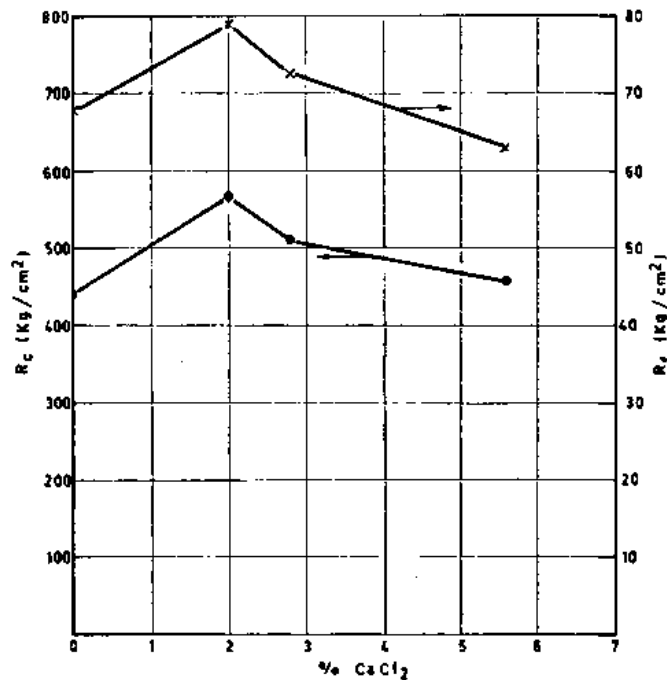
Le paste di cemento pozzolanico, rispetto a quelle degli altri cementi, subiscono un aumento sensibilmente minore dell'area superficiale specifica (tabella 3). Ciò è da attri-

in a slight reduction of the flexural strength. Kurczyk and Schwiete [13], however, report that the addition of calcium chloride to Portland cement, approximately 2% by weight, causes an increase of the flexural strength at short curing times (1-3 days) and a reduction at longer curing times (28 days). A similar trend, in the present work, has been noticed only with the Portland cement n. 1 high in C_3S .

In the hydration of pure tricalcium silicate, calcium chloride on the one hand accelerates the process of hydration, and on the other hand, completely modifies the morphology of the hydration products: owing to its presence, the original mainly fibrous texture undergoes a modification into another characterized prevalently by laminar particles and this modification is accompanied by a considerable increase of the microporosity (pore radius 10-50 Å) and of the surface area. The pore size distribution curves (fig. 8) and the values of the specific surface areas (Table 3) indicate that the effect of calcium chloride on the properties of the hydration products of cement is similar to that observed in the hydration of pure C_3S .

The effects of $CaCl_2$ on the surface properties of the hydrated products of cements seem to be, however, less important than those observed in the hydration product of pure C_3S . This result agrees with the fact that the influence of $CaCl_2$ on the surface properties of hydrated dicalcium silicate is almost negligible if compared with that observed in the hydration of C_3S . [7]

The pastes of Portland-pozzolana cement undergo a considerably smaller increase of the specific surface area, with respect to those of the other cements (Table 3). This result



7 - Effetto della percentuale di $CaCl_2$ sulla resistenza meccanica a compressione (R_c) ed a flessione (R_f) del cemento Portland.

7 - Influence of $CaCl_2$ percentage on the compressive strength (R_c) and flexural strength (R_f) of the Portland cement.

buire al fatto che l'azione accelerante si esercita solamente sull'idratazione del clinker, mentre risulta non influenzata dall'aggiunta del cloruro la reazione di combinazione della calce d'idrolisi da parte della pozzolana.

Le osservazioni al microscopio elettronico (figg. 9 e 10) hanno messo in evidenza che i prodotti di idratazione dei cementi privi di CaCl_2 sono costituiti da un ammasso di lamine più o meno corrugate frammisto a fibre, quest'ultime molto meno abbondanti che nelle paste di C_3S . In presenza del cloruro scompaiono del tutto gli elementi fibrosi rilevati nelle paste di tutti i cementi. Non è da escludere che l'abbassamento della resistenza meccanica a flessione, nonostante l'aumento della percentuale di C_3S idratato, sia da mettere in relazione proprio con la scomparsa dei prodotti fibrosi.

Nella tabella 5 sono riportati i valori del ritiro a 7 ed a 90 giorni dei provini di malta esposti in ambiente privo di CO_2 con U.R. del 50% dopo la stagionatura di 1 giorno negli stampi in ambiente saturo di vapore. I risultati indicano, in accordo con quelli ottenuti sui cementi Portland da altri autori [14], [15], che per tutti i cementi l'aggiunta del CaCl_2 fa aumentare apprezzabilmente l'entità del ritiro sia a 7 che a 90 giorni. Nelle paste di cemento pozzolanico l'effetto è sensibilmente minore di quello osservato nei campioni degli altri cementi.

L'aumento del ritiro è probabilmente da ascrivere in parte alla maggiore area superficiale specifica ed in parte al maggior contenuto di prodotto idratato dei provini contenenti CaCl_2 . Secondo un recente modello proposto da

has to be ascribed to the fact that the accelerating effect concerns only the hydration of clinker, while the reaction between the free lime and the pozzolana is not influenced by the calcium chloride addition.

The observations with the electron microscope (figs. 9 and 10) have clearly shown that the hydration products of the CaCl_2 -free cements consist of a cluster of sheets more or less corrugated, mixed with fibers which are much less abundant than in the C_3S pastes. When the calcium chloride is present, the fibrous particles noticed in all cements are completely absent. One cannot exclude the possibility that the reduction of the flexural strength might be related to the disappearance of the fibrous products, despite the fact that the percentage of hydrated C_3S is higher.

In Table 5 the values of the shrinkage at 7 and 90 days are reported for samples of mortar kept in a CO_2 -free atmosphere at a R.H. of 50% after 1 day of curing in the moulds with saturated steam. The results show, in agreement with those reported by other authors for Portland cements [14, 15] that for every cement the CaCl_2 addition results in an appreciable increase of the shrinkage, both at 7 and at 90 days. For the pastes of Portland-pozzolana cement the effect is considerably smaller than that observed in the samples of the other cements.

The larger shrinkage could be probably ascribed partly to the higher specific surface area and partly to the higher percentage of the hydrated product in the samples containing CaCl_2 . According to a mechanism of creep and shrinkage

8 - Distribuzione dimensionale dei pori nelle paste di cemento Portland n° 3 idratato 7 giorni con e senza CaCl_2 .

8 - Pore size distribution curves in the Portland n° 3 cement pastes hydrated 7 days with and without CaCl_2 .

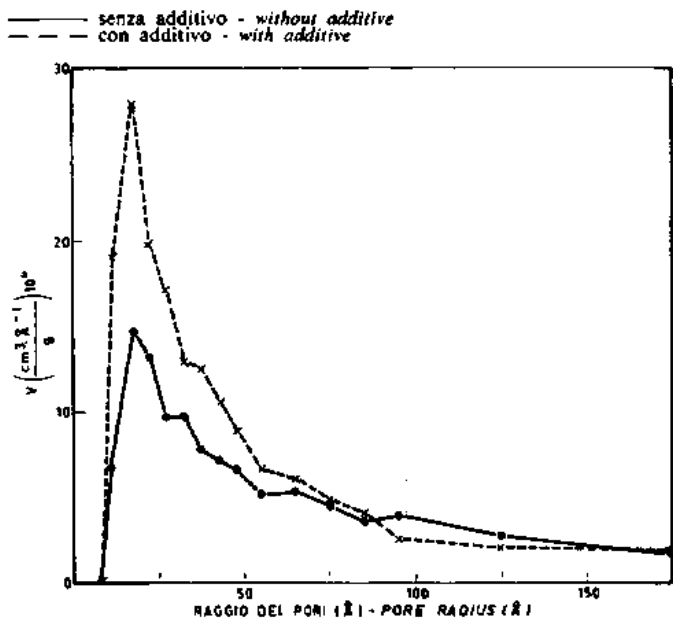


TABELLA 5

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%.

Tipo di cemento Type of cement	Ritiro a 7 giorni (mm/m) Shrinkage at 7 days (mm/m)		Ritiro a 90 giorni (mm/m) Shrinkage at 90 days (mm/m)	
	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2	senza CaCl_2 without CaCl_2	con CaCl_2 with CaCl_2
	Portland n. 1	0,62	1,09	1,10
Portland n. 2	0,45	0,98	0,83	1,35
Portland n. 3	0,53	1,00	0,91	1,48
Pozzolanic - Pozzolanic	0,63	0,80	0,93	1,10
Altoforno Blast furnace	0,50	1,05	0,89	1,65



9 - Microfotografia del cemento Portland n° 3 senza CaCl_2 ($\times 40.000$).

9 - Photomicrograph of Portland n° 3 without CaCl_2 ($\times 40,000$).



10 - Microfotografia del cemento Portland n° 3 contenente CaCl_2 ($\times 40.000$).

10 - Photomicrograph of Portland n° 3 containing CaCl_2 (40,000),

Feldman [16] sul ritiro e sul creep della pasta di cemento, il primo ritiro sarebbe un processo di avvicinamento degli strati molecolari e di allineamento e condensazione di lamine adiacenti con formazione di gruppi più grandi.

CONCLUSIONI

Il cloruro di calcio rende più rapida la presa dei cementi a causa della più veloce idratazione del C_3S e del C_3A .

Il sale fa aumentare la resistenza meccanica a compressione di tutti i cementi. L'effetto è massimo per il cemento d'altoforno nel quale, oltre ad accelerare l'idratazione del C_3S , il cloruro di calcio attiva l'idratazione della loppa più di quanto non avvenga con solo clinker Portland. L'influenza del cloruro di calcio è minima nel cemento pozzolanico, perché è minore la percentuale di clinker e perché la reazione tra la calce e la pozzolana non è accelerata dall'aggiunta del CaCl_2 .

La resistenza meccanica a flessione risulta generalmente minore nei cementi additivati con CaCl_2 , ad eccezione del cemento particolarmente ricco in C_3S idratato alle brevi stagionature.

L'aggiunta di CaCl_2 provoca la formazione di prodotti dotati di maggiore sviluppo superficiale, tra i quali non sono praticamente più presenti gli elementi fibrosi osservabili nei cementi idratati senza il sale. Il maggiore ritiro dei campioni additivati con il CaCl_2 può essere ascritto alla più elevata area superficiale ed alla maggiore percentuale di cemento idratato.

Gli incrementi dell'area superficiale specifica e del ritiro del cemento pozzolanico idratato provocati dall'aggiunta

of cement paste recently proposed by Feldman [16], the first drying shrinkage should be a process of molecular layer collapse or alignment and condensation of adjacent sheets into larger groups.

CONCLUSIONS

Calcium chloride accelerates the setting of cements due to the higher hydration rate of C_3S and C_3A .

The addition of the salt results in an increased compressive strength for all cements. This effect is highest for the Portland-blast furnace cement, in which calcium chloride not only accelerates the hydration of C_3S , but also activates the hydration of slag more than what happens with the clinker Portland alone. The influence of calcium chloride is lowest in the Portland-pozzolana cement, both because the percentage of clinker is smaller and because the reaction between lime and pozzolana is not accelerated by the addition of CaCl_2 .

The flexural strength is generally lower in the CaCl_2 -containing cements, except for the cement particularly high in C_3S hydrated at short curing times.

The addition of CaCl_2 is responsible for the formation of products having a larger surface area; these products, moreover, do not contain anymore the fibrous particles which can be observed in the salt-free hydrated cements. The larger shrinkage of the CaCl_2 -containing samples can be ascribed to the higher surface area and to the larger percentage of hydrated cement.

The increase in the specific surface area and in the shrinkage of the hydrated Portland-pozzolana cement, caused by the

del cloruro, risultano sensibilmente inferiori a quelli osservati negli altri cementi.

* * *

Gli autori desiderano ringraziare i Proff. A. Berio e R. Turriziani per il loro costante interesse e per l'utile discussione del lavoro, il Dr. L. Massidda per le osservazioni al microscopio elettronico eseguite presso il Centro di Microscopia elettronica dell'Università di Cagliari, il Dr. G. Usai per l'esecuzione delle isoterme di adsorbimento ed il Sig. G. Mattana per l'esecuzione delle prove meccaniche.

Febbraio 1973

Istituto di Chimica Applicata e Industriale - Facoltà di Ingegneria - Università di Roma - 18, Via Eudossiana - 00184 Roma
Istituto di Chimica Applicata e di Metallurgia - Istituto di Scienza delle Costruzioni - Facoltà di Ingegneria - Università di Cagliari - 5, Piazza d'Armi - 09100 Cagliari

addition of calcium chloride, is considerably smaller than that observed in the other 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, Dr. G. Usai for the isothermal adsorption, and Mr. G. Mattana for executing the mechanical tests.

February, 1973

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] M. COLLEPARDI: Il comportamento reologico delle paste cementizie. *Il Cemento* 68, 99, (1971).
- [2] M. COLLEPARDI, A. MARCIALIS, V. SOLINAS: L'influenza del ligninsolfonato di calcio sull'idratazione dei cementi. *Il Cemento*, 70, 3, (1972).
- [3] M. COLLEPARDI, L. MASSIDDA: *J. Am. Cer. Soc.*, 54, 421, (1971).
- [4] M. COLLEPARDI, B. MARCHESE: *Cement and Concrete Research*, 2, 57, (1972).
- [5] M. COLLEPARDI, G. ROSSI, M.C. SPIGA: *Rend. Accad. Naz.* 40 (Quaranta), S 4, 18, 281, (1968).
- [6] M. COLLEPARDI, L. MASSIDDA: Hydration of Beta-Dicalcium Silicate Alone and in Presence of CaCl_2 or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - *J. Am. Cer. Soc.*, 56, (4), 181, (1973).
- [7] M. COLLEPARDI, L. MASSIDDA, G. USAI: *Annali di Chimica*, 62, 321, (1972).
- [8] N. TENOUTASSE: Proceedings of the Fifth Intern. Symp. on the Chemistry of Cements, Tokyo 1968, vol. II, 372, The Cement Association of Japan, Tokyo, (1969).
- [9] W.L. DE KEYSER, N. TENOUTASSE: (v. riferimento 8) vol. II, 379.
- [10] J. TEOREANU, M. ROTARU: *Rev. Mat. Constr.* 608, 202, (1966).
- [11] G. SCHIPPA, R. TURRIZIANI: *Ric. Sci.*, 26, 3715, (1956).
- [12] V. ALUNNO-ROSSETTI: Influenza del cloruro di calcio sulle reazioni di indurimento di cementi pozzolanici. *Ind. Ital. Cem.* 4, 255, (1968).
- [13] H.G. KURCZYK, H.E. SCHWIETE: *Tonind. Zeit.*, 84, 585, (1960).
- [14] M. VENUAT: *Adjuvants et traitements des mortiers et betons*, Ed. da Venuat, Paris, (1971).
- [15] B.B. HOPE, D.G. MANNING: *A.C.I. Proc.* 68, 361, (1971).
- [16] R.F. FELDMAN: *Cement and Concrete Research*, 2, 521, (1972).

L'EFFETTO DEL CLORURO DI CALCIO SULLE PROPRIETA' DELLE PASTE DI CEMENTO - Riassunto - È stato studiato l'effetto del cloruro di calcio sulle proprietà delle paste di cemento portland, di quello pozzolanico e di cemento d'altoforno. In presenza di CaCl_2 l'idratazione del C_3S e del C_2A è molto più veloce. A causa di ciò la presa è più rapida e la resistenza meccanica a compressione è più elevata, soprattutto alle brevi stagionature. L'effetto del cloruro sul cemento d'altoforno è maggiore mentre su quello pozzolanico è minore di quello osservato sul cemento portland. L'aumento del ritiro provocato dall'aggiunta del CaCl_2 è attribuito alla maggiore percentuale di cemento idratato ed alla più alta area superficiale specifica dei prodotti contenenti l'additivo.

THE INFLUENCE OF CALCIUM CHLORIDE ON THE PROPERTIES OF CEMENT PASTES - Synopsis - The effect of calcium chloride on the properties of Portland, Portland-pozzolana and Portland-blast furnace cement pastes has been investigated. In presence of CaCl_2 the hydration of C_3S and C_2A is much more rapid. Due to this fact, the setting is accelerated and the compressive strength becomes higher, especially at short curing times. The effect of the additive is stronger for the Portland-blast furnace cement than for the Portland cement, but weaker for the Portland-pozzolana cement. The increased shrinkage brought about by the addition of CaCl_2 is ascribed to the higher percentage of hydrated cement and to the larger specific surface area of the products containing the additive.

L'EFFET DU CLORURE DE CALCIUM SUR LES PROPRIETES DES PATES DE CIMENT - Résumé - On a étudié quel est l'effet du CaCl_2 sur les propriétés des pâtes de ciment portland, de ciment pouzzolanique et de haut fourneau. Avec du CaCl_2 la vitesse d'hydratation de C_3S et de C_2A augmente beaucoup et par conséquence le temps de prise est plus rapide et la résistance mécanique à la compression est plus élevée, surtout aux brèves temps d'hydratation. L'effet du CaCl_2 sur le ciment de haut fourneau est plus marqué que celui qu'on a observé sur le ciment portland mais sur le ciment pouzzolanique est moins marqué. L'augmentation du retrait provoqué par l'addition du CaCl_2 est attribué à un pourcentage plus grand de ciment hydraté et à la surface spécifique plus élevée des produits ayant l'additif.

DER EINFLUSS DES KALZIUMCHLORID AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON ZEMENT PASTEN - Zusammenfassung - Es wurde die Wirkung der CaCl_2 -Zusätze auf die Eigenschaften von Portland-, Puzzolan- und Eisenzementpasten untersucht. Durch CaCl_2 steigt die Hydratationsgeschwindigkeit von C_3S u. C_2A . Infolgedessen findet die Bindung schneller statt und steigt die Druckfestigkeit, besonders nach kurzen Hydratationszeiten. Die Intensität dieser Wirkungen nimmt auf die Eisen-Portland- und Puzzolanement in der Reihe ab. Die Volumverminderung steigt durch CaCl_2 Zusätze und ist diese Zunahme einem höheren Prozent der hydratisierten Zement und höheren spezifische Oberfläche der hydratisierten Produkte mit CaCl_2 zurückzuführen.