

**L'EFFETTO DELLE ETANOLAMINE SULL'IDRATAZIONE DEL C₃A IN PRESENZA
DI GESSO**

***THE EFFECT OF ETHANOLAMINES ON THE C₃A HYDRATION IN THE PRESENCE
OF GYPSUM***

M. Pauri, M. Collepari

L'EFFETTO DELLE ETANOLAMINE SULL'IDRATAZIONE DEL C₃A IN PRE- SENZA DI GESSO

THE EFFECT OF ETHANOLAMINES ON THE C₃A HYDRATION IN THE PRESENCE OF GYPSUM

M. Pauri, M. Collepari

INTRODUZIONE

La trietanolamina (TEA) è in genere nota come materia prima in molte formulazioni di additivi. L'uso di additivi ritardanti o riduttori d'acqua comporta spesso l'allungamento dei tempi di presa e del periodo di induzione con la conseguenza che l'idratazione del cemento è significativamente ritardata. L'aggiunta della TEA consente di limitare l'effetto ritardante di questi additivi sulla idratazione del cemento [1].

La TEA agisce di per sé come ritardante dell'idratazione del C₃S (*) [2], ma accelera contemporaneamente la formazione dell'ettringite [3]. Appare pertanto difficile spiegare il meccanismo di azione della TEA partendo dallo studio dell'idratazione del cemento.

Il presente lavoro, nell'ottica di fornire un contributo alla comprensione del meccanismo di azione della TEA sull'idratazione del cemento, studia l'effetto della TEA sull'idratazione del C₃A o della soluzione solida NC₃A in presenza di gesso con e senza idrossido di calcio.

L'idrossido di calcio è aggiunto per ricreare le stesse condizioni in cui si trova il C₃A quando si idrata nel cemento Portland dal momento che il CH è prodotto dall'idratazione iniziale del C₃S e del C₂S.

L'idratazione del C₃A in presenza di gesso avviene in tre differenti stadi [4].

INTRODUCTION

Triethanolamine (TEA) is usually used as raw material in many concrete admixtures. Use of pure retarding or water reducing agents often prolongs setting time and extends induction period so that hydration of cement is significantly delayed. Addition of TEA achieves intent to limit retarding effect of these admixtures on cement hydration [1].

Triethanolamine alone has been found to act as a retarding on C₃S (*) hydration [2], but an accelerator of ettringite formation [3]. Consequently TEA action mechanism appears difficult to explicate only starting from cement hydration study.

This paper, in order to supply a contribution to explain TEA action mechanism on cement hydration, deals with TEA effect on C₃A or NC₃A solid solution in the presence of gypsum with or without calcium hydroxide.

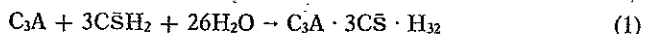
Calcium hydroxide addition reproduces more accurately the C₃A hydration in Portland cement as C₃S and C₂S hydrate by producing CH.

The hydration of C₃A in the presence of gypsum occurs in three different stages [4].

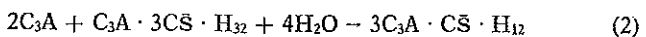
(*) C = CaO; A = Al₂O₃; S = SO₃; H = H₂O; N = Na₂O.

(*) C = CaO; A = Al₂O₃; S = SO₃; H = H₂O; N = Na₂O.

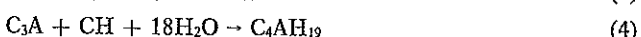
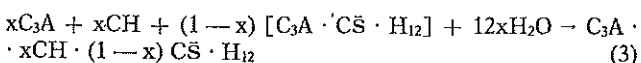
I stadio: il C_3A reagisce con l' H_2O e il $C\bar{S}H_2$ per produrre ettringite secondo la reazione (1).



II stadio: quando il $C\bar{S}H_2$ è stato consumato, l'ettringite si trasforma in monosolfato secondo l'equazione (2).



III stadio: del C_3A rimanente una parte reagisce con il $Ca(OH)_2$ e con il monosolfato per formare una soluzione solida, secondo l'equazione (3), e un'altra parte si combina con il CH e l' H_2O per formare il C_4AH_{19} secondo l'equazione (4).



Nel presente lavoro è stato anche studiato l'effetto della dietanolamina (DEA) e della monoetanolamina (MEA) sull'idratazione del C_3A dal momento che queste due sostanze da sole o insieme possono essere presenti nella produzione industriale della TEA.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

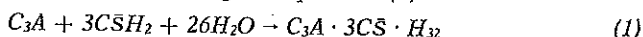
L'alluminato tricalcico è stato preparato da prodotti puri per analisi di $CaCO_3$ e Al_2O_3 , scaldando la miscela nel rapporto molare 3:1 a circa $1250^\circ C$. Il prodotto ottenuto, con contenuto di calce libera di circa lo 0,4%, è stato poi macinato in mulino di laboratorio fino a un'area di superficie specifica Blaine di circa $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$. La soluzione solida NC_3A ($N_{0,25}C_{2,75}A$) è stata preparata in modo analogo scaldando nel rapporto molare una miscela di $CaCO_3$, Al_2O_3 e Na_2CO_3 a circa $1250^\circ C$ e macinandola successivamente fino ad un'area di superficie specifica Blaine di circa $3050 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Il $C\bar{S}H_2$, il CH , la TEA, DEA e la MEA usati sono stati scelti come prodotti puri. Le miscele, contenenti il 25% in peso di gesso rispetto al C_3A o alla soluzione solida $N_{0,25}C_{2,75}A$ con o senza il 5% in peso di idrossido di calcio, sono state preparate miscelando accuratamente i componenti.

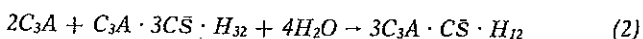
Idratazione

Le miscele idratate (rapporto acqua/solido di 0,5) sono state stagionate in contenitori sigillati per un periodo di mezz'ora fino a 7 giorni in termostato a $20^\circ C$. Non è stato usato nessun ulteriore accorgimento per impedire il contatto con la CO_2 dell'aria. Le soluzioni acquose di TEA, DEA e MEA sono state preparate in modo che la percentuale di aggiunta dell'additivo fosse nell'intervallo dello 0,1-10% in peso del C_3A . Anche le miscele di $N_{0,25}C_{2,75}A$ e $C\bar{S}H_2$ sono state idratate con e senza lo 0,1% di TEA.

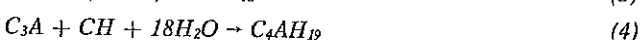
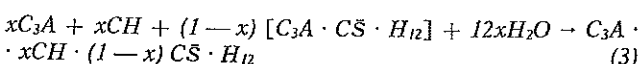
Stage I: C_3A reacts with H_2O and $C\bar{S}H_2$ producing ettringite according to equation (1).



Stage II: when $C\bar{S}H_2$ has been consumed, the transformation of ettringite into monosulfate occurs according to equation (2).



Stage III: the remainder of the C_3A reacts with $Ca(OH)_2$ and monosulfate to form a solid solution, according to equation (3) and the rest combines with CH and H_2O forming C_4AH_{19} according to equation (4).



In the present work the effect of di-ethanolamine (DEA) and mono-ethanolamine (MEA) on the C_3A hydration has also been investigated, since DEA and MEA, alone or together, may be present in industrial TEA products.

EXPERIMENTAL

Materials

Tricalcium aluminate was prepared from reagent grade $CaCO_3$, Al_2O_3 by heating the mixture in the proper molar ratio at $1250^\circ C$. The product, with a free lime content of about 0,4%, was ground in a laboratory mill to a Blaine specific surface area of about $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$. Also a C_3A -N solid solution ($N_{0,25}C_{2,75}A$) was also prepared by heating a mix of $CaCO_3$, Al_2O_3 and Na_2CO_3 at $1250^\circ C$ and by grinding it to a Blaine specific surface area of $3050 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Gypsum, CH, TEA, DEA and MEA reagent grade were used. Mixes containing gypsum (25% by weight of C_3A or $N_{0,25}C_{2,75}A$) with (5% by weight of C_3A) or without calcium hydroxide were prepared.

Hydration

Hydrated mixes (water/solid ratio of 0,5) were cured in stopped bottles for a period of 0,5 hours to a maximum of 7 days at $20^\circ C$. No rigorous attempt was made to exclude CO_2 . Aqueous solutions of TEA, DEA or MEA were used so that the percentage addition of the admixtures was in the range of 0,1 to 10% by weight of C_3A . Mixes of $N_{0,25}C_{2,75}A$ and $C\bar{S}H_2$ were also hydrated with and without 0,1% of TEA.

Analisi

L'idratazione veniva bloccata dopo i tempi previsti macinando i campioni in alcol metilico e quindi filtrando il liquido sotto vuoto a circa 2 mm Hg.

I prodotti di idratazione delle varie miscele sono stati identificati mediante l'analisi termica differenziale (ATD) e l'analisi termogravimetrica differenziale (ATGD) con un termoanalizzatore Netzsch simultaneo [5, 6]. Nel lavoro sono riportate solo le curve ATGD poiché i picchi della ATD sono in genere più deboli di quelli registrati dalla ATGD. In alcuni casi, per identificare sicuramente le singole fasi, è stata anche eseguita l'analisi diffrattografica (XRD).

Risultati

In fig. 1 sono riportate le curve ATGD per le miscele di $C_3A-C_2SH_2-CH$ idratate per mezz'ora con e senza TEA. Nella stessa figura è anche riportata la curva ATGD della miscela anidra senza TEA. I numeri sulle curve indicano la percentuale di TEA.

I picchi che compaiono a circa 120-130°C e 150-160°C sono dovuti rispettivamente alla decomposizione termica dell'ettringite e del gesso. I picchi a circa 200°C e 280°C sono attribuibili al monosolfato. I picchi a circa 500°C e 780°C indicano, rispettivamente la decomposizione dell'idrossido di calcio e del carbonato di calcio [7]. Il picco a circa 820°C è dovuto alla perdita in peso della CO_2 del monocarboalluminato ottenuto per carbonatazione del monosolfato [8].

L'analisi diffrattometrica è stata utilizzata quando era necessario identificare con assoluta sicurezza le fasi della curva ATGD che non erano distinguibili tra loro. Ad esempio, nella fig. 2 è riportata la registrazione effettuata con i raggi X dei campioni contenenti il 10% di TEA: in essa si può osservare la presenza contemporanea di ettringite, monosolfato e gesso, fasi che non sono di altrettanto facile identificazione dai picchi della curva ATGD della fig. 1.

Durante la prima mezz'ora di idratazione (fig. 1), l'aggiunta dello 0,1-5% di TEA non modifica sostanzialmente la velocità di idratazione del C_3A nel sistema $C_3A-C_2SH_2-CH$, poiché anche nel sistema senza additivo la piccola quantità di ettringite che si forma è all'incirca la stessa. Solo in presenza di notevoli quantità di TEA (10%) si nota un'accelerazione sia nella produzione di ettringite (equazione 1) che nella sua conversione a monosolfato (equazione 2). D'altra parte, la presenza contemporanea di gesso, ettringite e monosolfato (fig. 2) mette in evidenza che la conversione di ettringite in monosolfato (equazione 2) può iniziare anche se il gesso non è stato completamente consumato, così come dovrebbe, secondo la equazione (1).

In fig. 3 sono riportate le curve ATGD dei campioni idratati fino a mezz'ora per il sistema $C_3A-C_2SH_2$. All'aumentare della percentuale di TEA, aumenta in corrispondenza in quantità significative la produzione di ettringite. Con il 10% di TEA si nota che è accelerata

Analysis

The hydration was stopped after certain time of reaction by grinding the samples in methyl alcohol and then vacuum-drying at about 2 mmHg.

Differential thermal analysis (DTA) and differential thermogravimetry (DTG) were simultaneously conducted with a thermoanalyzer to identify the hydration products of hydrated specimens [5, 6]. Only DTG curves are shown in the present paper since DTA peaks were in general poorer than DTG peaks. In some cases X-ray diffraction (XRD) analysis was also used.

Results

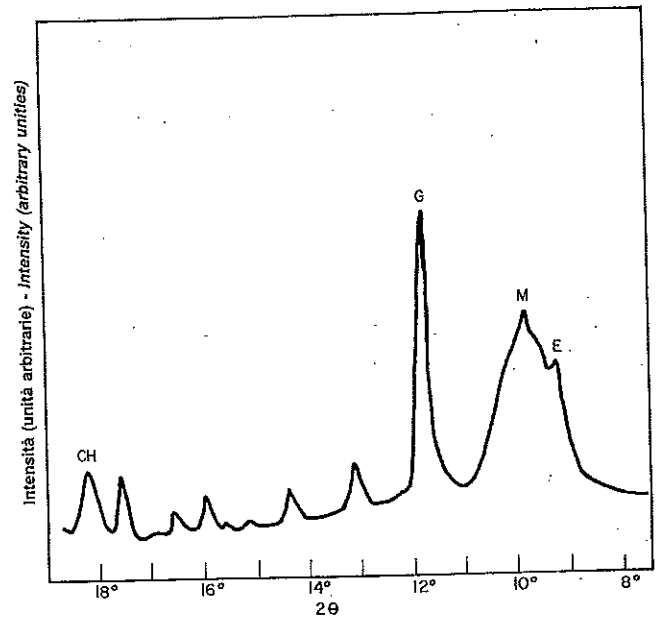
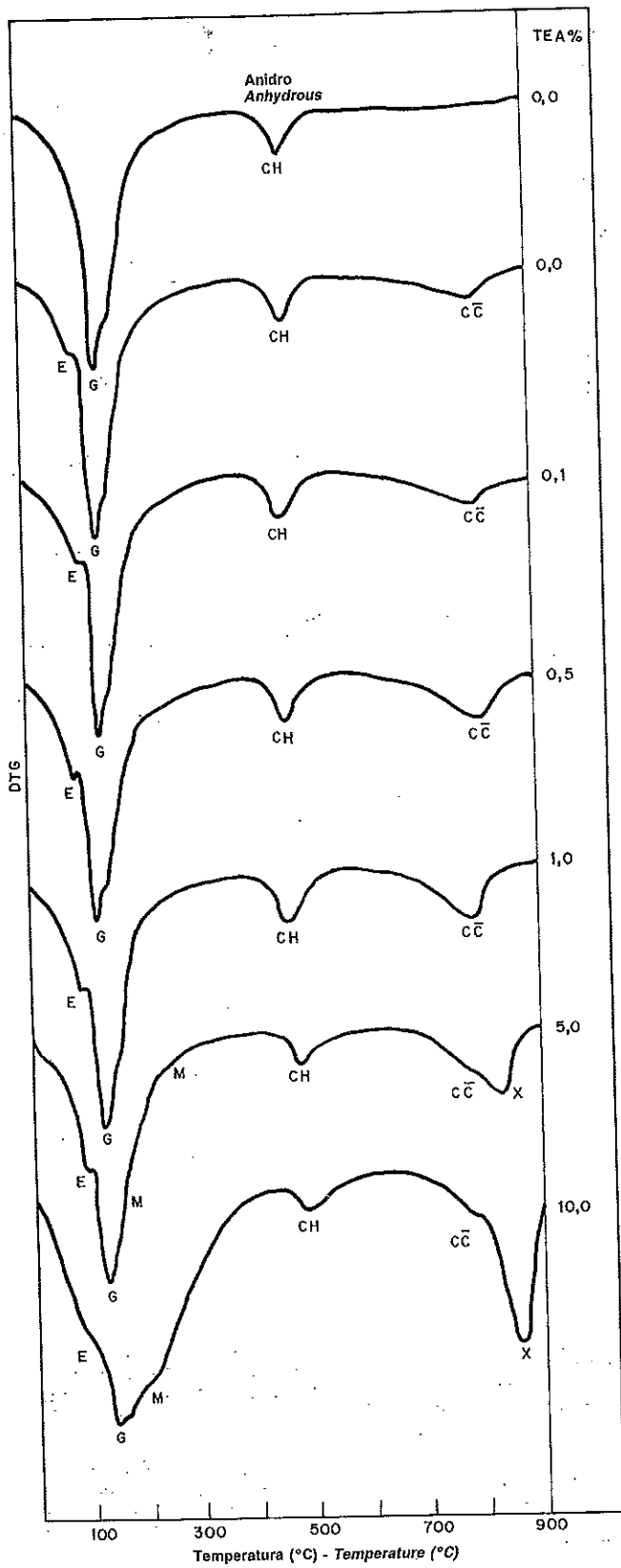
In fig. 1 DTG curves of $C_3A-C_2SH_2-CH$ mixes hydrated for 0,5 hours without and with TEA are shown. In the same figure the DTG curve of the anhydrous mix without TEA are also shown. Figures beside the curves indicate the percentage of TEA.

The peaks of about 120-130°C and 150-160°C are due to the thermal decomposition of ettringite and gypsum, respectively. The peaks at about 200 and 280°C are assigned to the monosulfate. The peaks at about 500°C and 780°C are due to the thermal decomposition of calcium hydroxide and calcium carbonate respectively [7]. The peak at about 820°C is assigned to the thermal loss of CO_2 in the monocarboaluminate obtained from carbonation of monosulfate phase [8].

X-ray diffraction analysis was used to confirm the identification of phases by DTG particularly when by this technique the identification was uncertain. For instance, fig. 2 shows XRD pattern of the specimen containing 10,0% TEA: it indicates the simultaneous presence of ettringite, monosulfate and gypsum peaks which are not very clearly identified by the DTG curve (fig. 1).

During the initial 0,5 hr of hydration (fig. 1) 0,1-5% TEA addition does not substantially modify the C_3A hydration rate in the $C_3A-C_2SH_2-CH$ system, since approximately the same small amount of ettringite is found as in the plain mix without admixture. Only in the presence of a very large amount of TEA (10%) the ettringite production (equation 1) and its conversion into monosulfate (equation 2) are accelerated. However, the coexistence of gypsum, ettringite and monosulfate (fig. 2) indicates that the ettringite conversion into monosulfate (equation 2) can start even if gypsum is not completely consumed according to equation (1).

The DTG curves of the hydrated specimens (0,5 hr) concerning the system $C_3A-C_2SH_2$ are shown in fig. 3. By increasing the percentage of TEA addition, the ettringite production appears to be significantly increased. When 10% TEA is used also the conversion

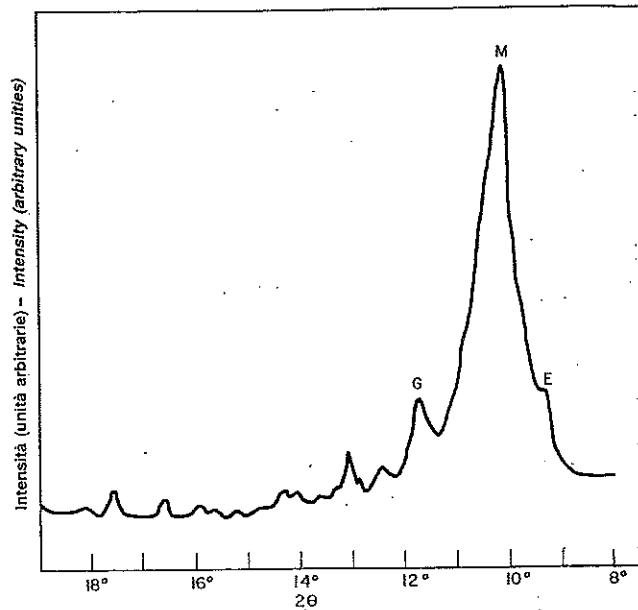
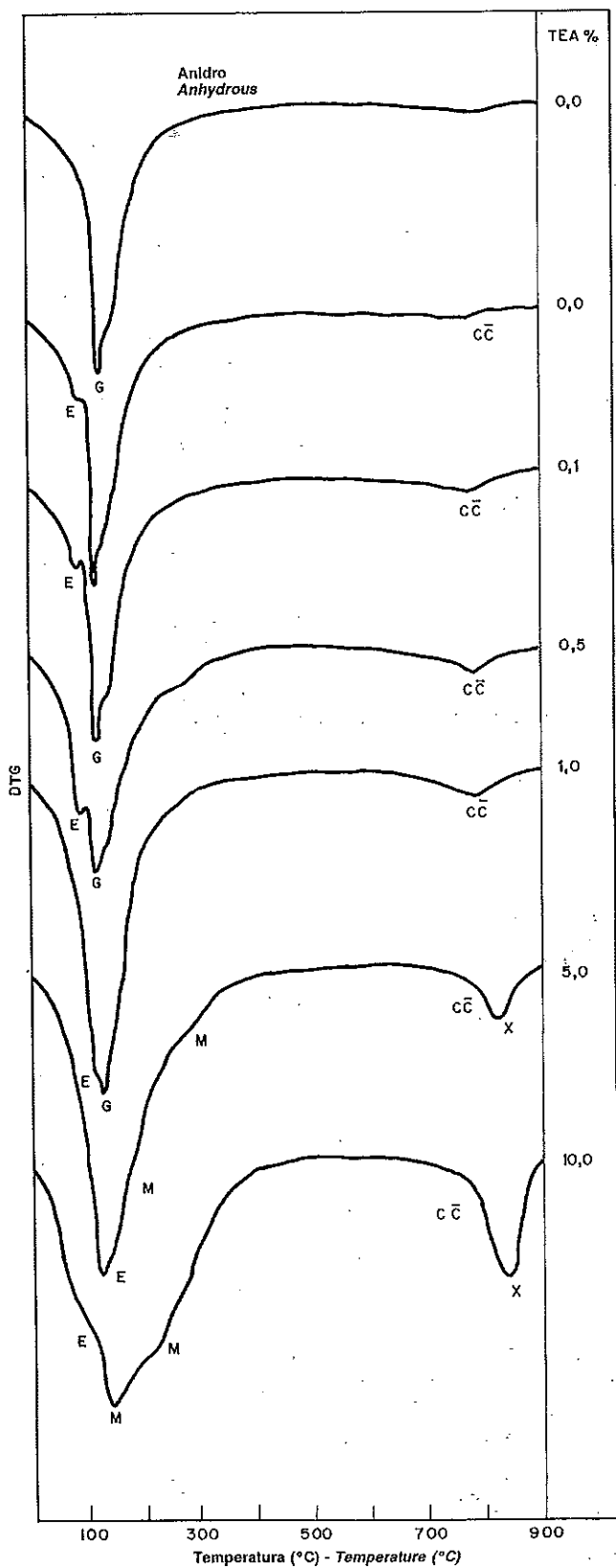


2 - Raggi X della miscela di C_3A-CSH_2-CH idratata per mezz'ora con il 10% di TEA. E = ettringite; M = monosolfato; G = gesso; CH = idrossido di calcio

2 - XRD pattern of C_3A-CSH_2-CH mix hydrated for 0,5 hours in the presence of 10% TEA. E = ettringite; M = monosulfate; G = gypsum; CH = calcium hydroxide

1 - Curve ATGD delle miscele di C_3A-CSH_2-CH (100:25:5) idratate per mezz'ora con e senza TEA. La curva in alto si riferisce alla miscela anidra senza additivo. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato

1 - DTG curves of mixes of C_3A-CSH_2-CH (100:25:5) hydrated for 0,5 hours with and without TEA. The top curve refers to the anhydrous mix without admixture. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CH = calcium hydroxide; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminato

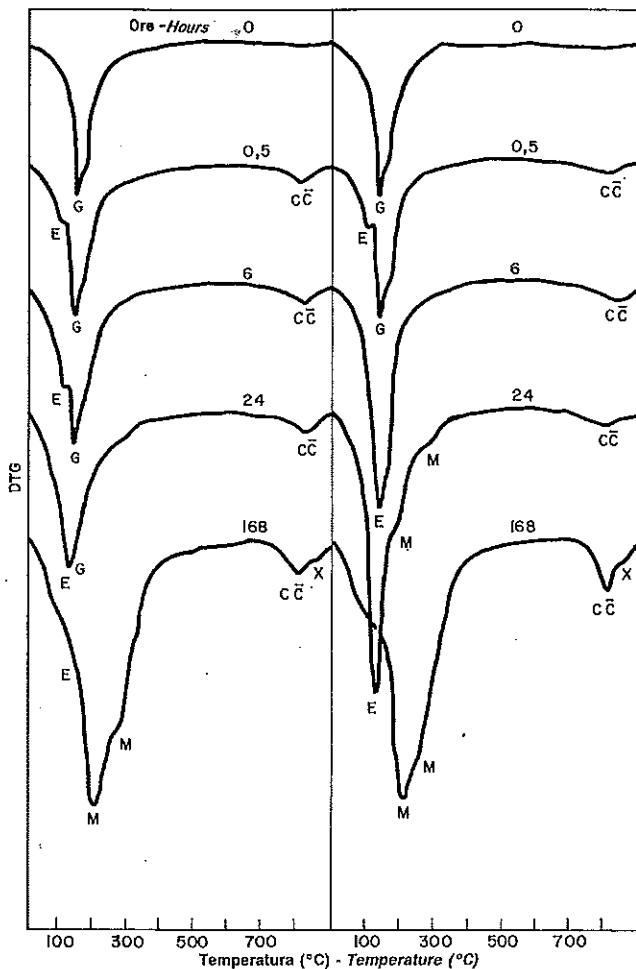


4 - Raggi X della miscela di C_3A-CSH_2 idratata per mezz'ora con il 10% di TEA. E = ettringite; M = monosolfato; G = gesso; CH = idrossido di calcio

4 - XRD pattern of C_3A-CSH_2 mix hydrated for 0,5 hours in the presence of 10% TEA. M = monosulfate; E = ettringite; G = gypsum

3 - Curve ATGD delle miscele di C_3A-CSH_2 (100:25) idratate per mezz'ora con e senza TEA. La curva in alto si riferisce alla miscela anidra senza additivo. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato

3 - DTG curves of mixes of C_3A-CSH_2 (100:25) hydrated for 0,5 hours with and without TEA. The top curve refers to the anhydrous mix without admixture. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CH = calcium hydroxide; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate



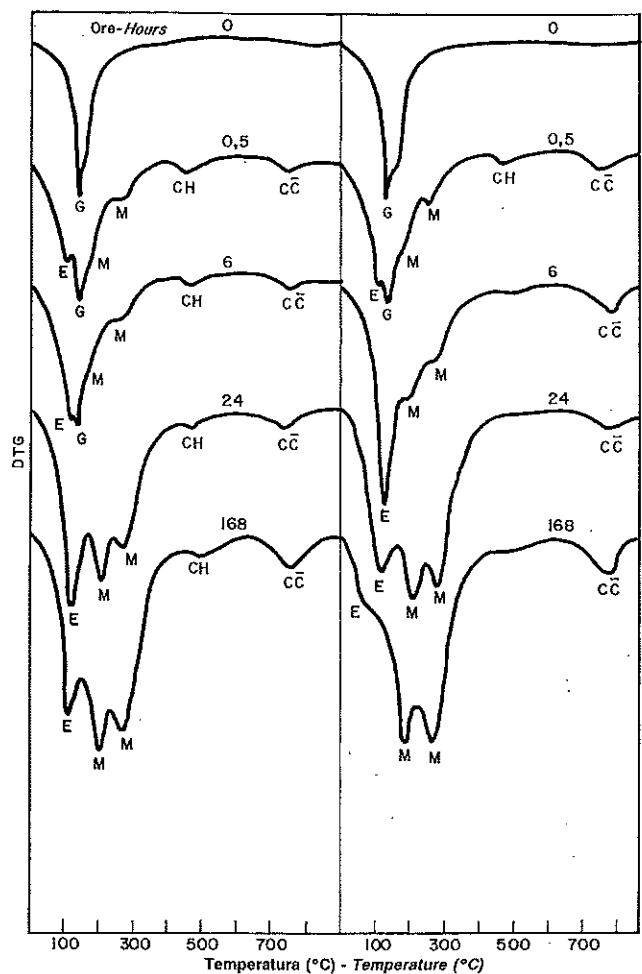
5 - Curve ATGD delle miscele di C_3A-CSH_2 senza (A) e con (B) lo 0,1% di TEA idratate da 0 a 168 ore (h). G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato (i numeri sulle curve indicano i tempi di idratazione in ore)

5.- DTG curves of mixes without (A) and with (B) 0,1% TEA for the C_3A-CSH_2 system hydrated from 0 to 168 hours. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CH = calcium hydroxide; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate. Figures on the curves indicate hydration times in hours

anche la conversione di ettringite in monosolfato. Dall'analisi ai raggi X si osserva che questo effetto è molto più marcato in assenza (fig. 4) che in presenza di idrossido di calcio (fig. 2).

Le figure 5 e 6 mostrano rispettivamente le curve ATGD, a differenti tempi di idratazione, per le miscele di C_3A-CSH_2 e $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$, con e senza lo 0,1% di TEA. Nel sistema C_3A-CSH_2 la TEA accelera la produzione di ettringite a 6 ore e la sua conversione a monosolfato a 24 ore (fig. 5).

La produzione di ettringite e la sua conversione in monosolfato sono entrambe più rapide nel sistema $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$ (fig. 5A).



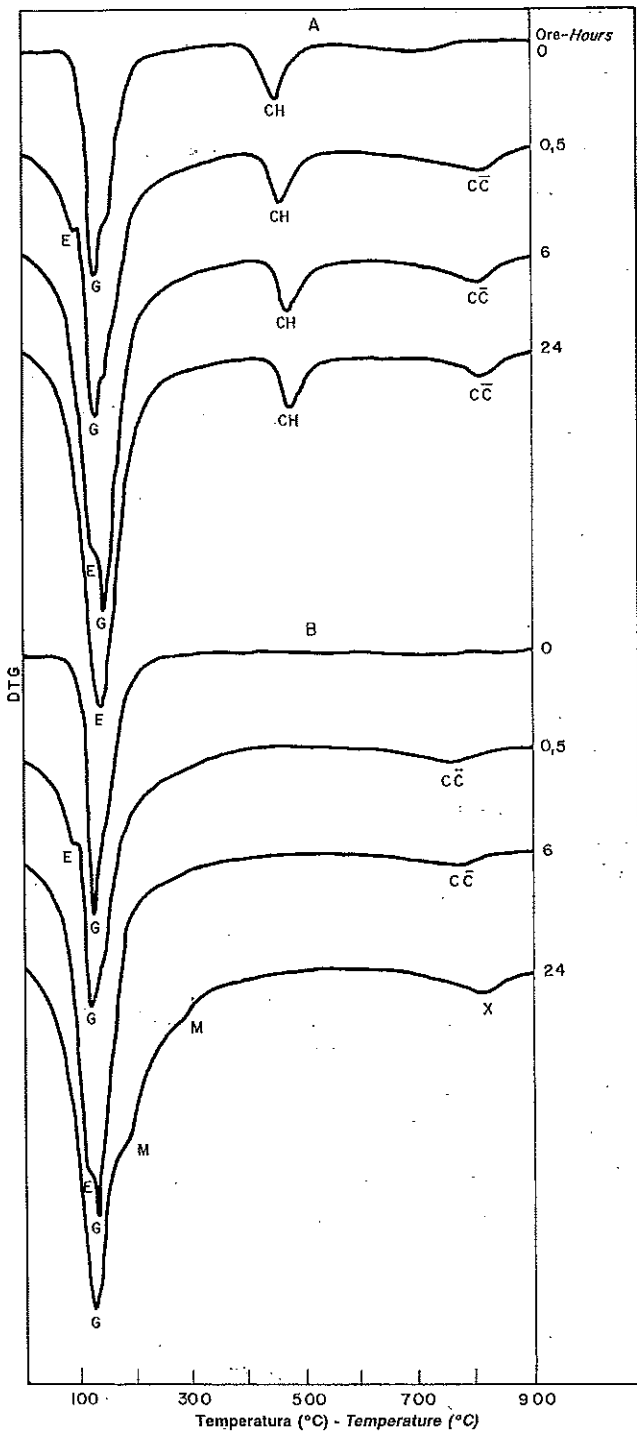
6 - Curve ATGD delle miscele di $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$ senza (A) e con (B) lo 0,1% di TEA idratate da 0 a 168 ore (h). G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato (i numeri sulle curve indicano i tempi di idratazione in ore)

6 - DTG curves of mixes without (A) and with (B) 0,1 TEA for the $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$ system hydrated from 0 to 168 hours. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CH = calcium hydroxide; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate. Figures on the curves indicate hydration times in hours

of ettringite into monosulfate is accelerated. The XRD analysis indicates that this effect is much more evident in absence (fig. 4) than in the presence of CH (fig. 2).

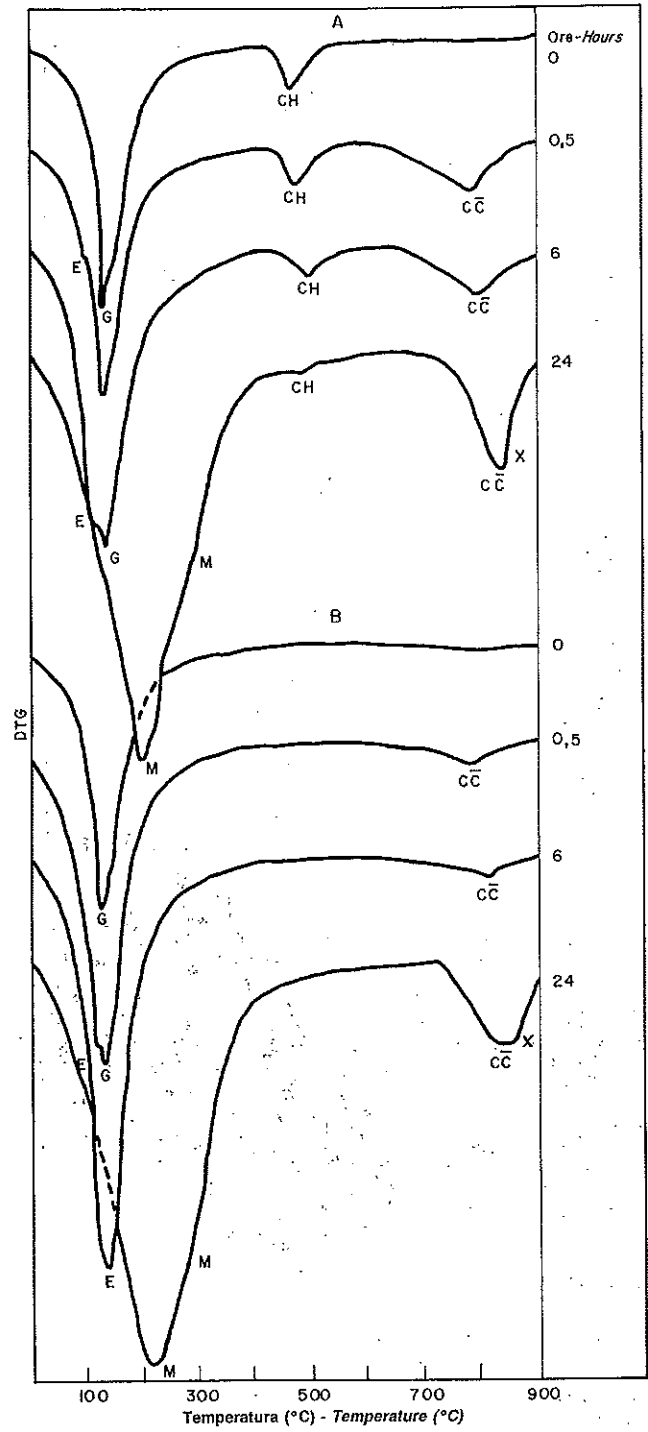
Figures 5 and 6 show the DTG curves at different hydration times of mixes with and without 0,1% of TEA for the C_3A-CSH_2 system and the $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$ system respectively. In the C_3A-CSH_2 system, TEA accelerates ettringite production at 6 hours and its conversion into monosulfate at 24 hours (fig. 5).

Both ettringite production and its conversion into monosulfate appear to be faster in the $N_{0,25}C_{2,75}A-CSH_2$ system (fig. 5A).



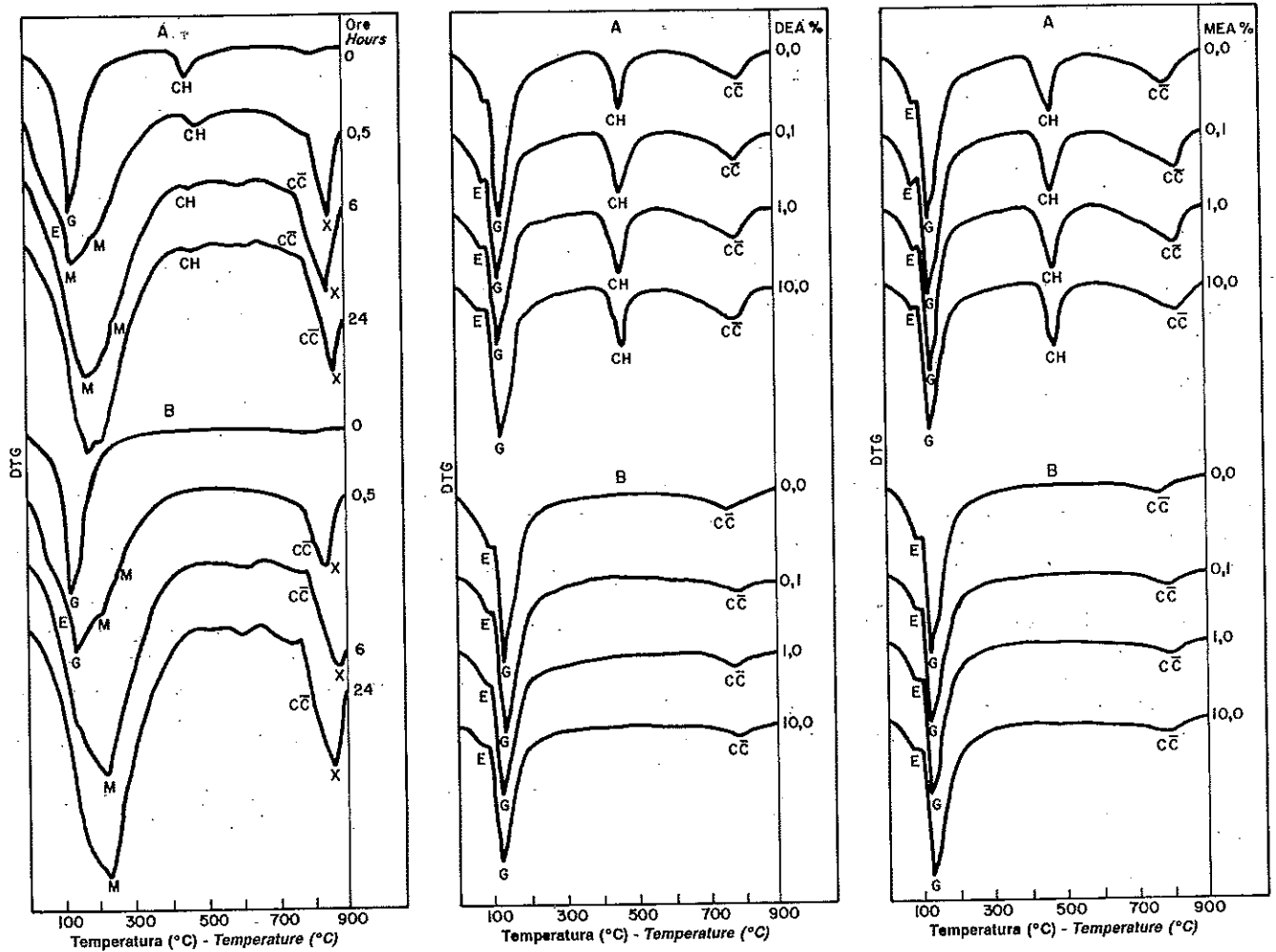
7 - Curve ATGD delle miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) e $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) idratate per 0; 0,5; 6 e 24 ore (h) con lo 0,1% di TEA. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; $\bar{C}\bar{C}$ = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato

7 - DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) and $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) mixes hydrated for 0; 0,5; 6; 24 hours with 0,1% TEA addition. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; $\bar{C}\bar{C}$ = calcium carbonate; X = monocarboaluminate



8 - Curve ATGD delle miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) e $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) idratate per 0; 0,5; 6 e 24 ore (h) con l'1% di TEA. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; $\bar{C}\bar{C}$ = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato

8 - DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) and $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) mixes hydrated for 0; 0,5; 6; 24 hours with 1% TEA addition. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; $\bar{C}\bar{C}$ = calcium carbonate; X = monocarboaluminate



9 - Curve ATGD delle miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) e $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) idratate per 0; 0,5; 6 e 24 ore (h) con il 10% di TEA. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato; 10 - Curve ATGD delle miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) e $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) idratata per mezz'ora senza e con DEA. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato (i numeri a destra delle curve indicano le percentuali in peso di DEA rispetto al C_3A); 11 - Curve ATGD delle miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) e $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) idratata per mezz'ora senza e con MEA. G = gesso; E = ettringite; M = monosolfato; CH = idrossido di calcio; CC = carbonato di calcio; X = monocarboalluminato (i numeri a destra delle curve indicano le percentuali in peso di MEA rispetto al C_3A)

9 - DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) and $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) mixes hydrated for 0; 0,5; 6; 24 hours with 10% TEA addition; G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate; 10 - DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) and $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) mixes hydrated for 0,5 hours with and without DEA. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate. Figures beside the curves indicate the DEA percentages by weight of C_3A ; 11 - DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ (A) and $C_3A-C\bar{S}H_2$ (B) mixes hydrated for 0,5 hours without and with MEA. G = gypsum; E = ettringite; M = monosulfate; CC = calcium carbonate; X = monocarboaluminate. Figures beside the curves indicate MEA percentages by weight of C_3A

L'aggiunta di TEA al sistema $N_{0,25}C_{2,75}A$ (fig. 6B) accelera la produzione di ettringite e la sua conversione a monosolfato molto più di quanto avvenga nel sistema C_3A (fig. 5B). Ad esempio nella miscela $N_{0,25}C_{2,75}A-C\bar{S}H_2$, dopo 6 ore di idratazione, non è presente il gesso e l'ettringite ha già iniziato a trasformarsi in monosolfato (fig. 6B).

Le figure 7, 8 e 9 mostrano le curve ATGD dei campioni idratati per 0, 0,5, 6 e 24 ore rispettivamente con lo 0,1, l'1 e il 10% di TEA. In ciascuna figura sono

Addition of TEA to the $N_{0,25}C_{2,75}A$ system (fig. 6B) accelerates ettringite production and its conversion into monosulfate to a greater extent that in the system with C_3A without alkali (fig. 5B). For instance in the $N_{0,25}C_{2,75}A-C\bar{S}H_2$ mix after 6 hours of hydration no gypsum is present and ettringite already begins its transformation into monosulfate (fig. 6B).

Figures 7, 8 and 9 show the DTG curves of specimens hydrated for 0, 0,5, 6 and 24 hours with TEA addition of 0,1, 1 and 10% respectively. In each figure results

riportate le curve sia per il sistema $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ che per il sistema $C_3A-C\bar{S}H_2$. Anche queste prove confermano che l'aggiunta di TEA accelera la produzione di ettringite e la sua conversione in monosolfato soprattutto nelle miscele prive di idrossido di calcio: ad esempio in fig. 7 è evidenziato che la trasformazione di ettringite in monosolfato, in assenza di calce, avviene a 24 ore dall'inizio dell'idratazione.

Nelle figure 10 e 11 sono riportate le curve ATGD per le miscele di $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ o $C_3A-C\bar{S}H_2$ idratate rispettivamente per mezz'ora con e senza l'aggiunta di DEA e MEA. Anche con percentuali di DEA e MEA del 10% non si registrano variazioni né per quanto concerne la produzione di ettringite né per la sua trasformazione in monosolfato.

CONCLUSIONI

L'aggiunta di trietanolamina aumenta la velocità di produzione di ettringite nel sistema $C_3A-C\bar{S}H_2-H_2O$. Questo effetto è molto più evidente in assenza che in presenza di idrossido di calcio.

Anche la trasformazione di ettringite in monosolfato è accelerata dall'aggiunta di TEA. Anche in questo caso essa è più evidente in assenza di calce.

Nel sistema contenente la soluzione solida $N_{0,25}C_{2,75}A$, la produzione di ettringite e la conversione a monosolfato appaiono accelerate se raffrontate con il sistema con C_3A puro.

La monoetanolamina e la dietanolamina non influenzano in modo significativo la velocità di produzione dell'ettringite.

Novembre 1986

Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Facoltà di Ingegneria - Università di Ancona - 30, Via delle Brece Bianche - Ancona.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 30 Giugno 1988.

are reported for both $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ and $C_3A-C\bar{S}H_2$ systems. These results confirm that TEA addition accelerates the ettringite production and its conversion into monosulfate more remarkably in the absence than in the presence of CH. For instance, even with small addition of TEA such as 0,1%, the ettringite transformation into monosulfate occurs at 24 hours from hydration in the absence of CH (fig. 7).

Figures 10 and 11 show DTG curves of $C_3A-C\bar{S}H_2-CH$ or $C_3A-C\bar{S}H_2$ mixtures hydrated for 0,5 hours with and without DEA and MEA respectively. Even with a high percentage, such as 10% of DEA and MEA additions, no change is recorded after 0,5 hours neither for ettringite production nor for its conversion into monosulfate.

CONCLUSIONS

Addition of triethanolamine increases the ettringite production rate in the $C_3A-C\bar{S}H_2-H_2O$ system. The effect is much more evident in the absence than in the presence of CH.

Also the transformation of ettringite into monosulfate is accelerated by TEA addition. Also this effect is more remarkable in the absence than in the presence of CH.

Both ettringite production and its transformation into monosulfate appear to be accelerated more for the hydration of NC_3A solid solution than for that of pure C_3A .

Monoethanolamine and diethanolamine do not significantly affect the ettringite production rate.

November, 1986

Discussion on this Paper is open until 30th June 1988.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] RAMACHANDRAN V.S.: « Hydration of cement - Role of triethanolamine », *Cement Concrete Research*, Vol. 6, 623-632 (1976).
- [2] RAMACHANDRAN V.S.: « Influence of triethanolamine on the hydration characteristic of tricalcium silicate », *J. App. Chem. Biotechnol.*, 22, 1125-1138 (1972).
- [3] RAMACHANDRAN V.S.: « Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate », *Cement Concrete Research*, Vol. 3, 41-54 (1973).
- [4] SELIGMANN P., GREENING N.R.: *Highway Research Record*, Highway Research Board, No. 62, 80-105 (1964).

- [5] COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: « Retardation of tricalcium aluminate hydration by calcium sulfate », *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 62, 33-35 (1979).
- [6] COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: « Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate », *Cement Concrete Research*, Vol. 8 (1972).
- [7] MONOSI S., MORICONI G., PAURI M., COLLEPARDI M.: « Influence of lignosulfonate, glucose and gluconate on C_3A hydration », *Cement Concrete Research*, Vol. 13 (1983).
- [8] COLLEPARDI M., MONOSI S., MORICONI G., PAURI M.: « Influence of gluconate, lignosulfonate or glucose on the C_3A hydration in the presence of gypsum with or without lime », *Cement Concrete Research*, Vol. 14, 105-112 (1984).

L'effetto delle etanolamine sull'idratazione del C_3A in presenza di gesso - Riassunto - E' stato studiato l'effetto delle etanolamine sulla velocità di idratazione di miscele costituite da C_3A o dalla soluzione sodica di C_3A e gesso con o senza la presenza di idrossido di calcio. La trietanolamina aumenta la velocità di formazione dell'ettringite e la sua trasformazione a monosolfato: quest'effetto è più marcato nella miscela costituita da C_3A in soluzione sodica e in assenza di idrossido di calcio. La monoetanolamina e la dietanolamina non influenzano in modo percettibile la velocità di idratazione delle miscele esaminate.

The effect of ethanolamines on the C_3A hydration in the presence of gypsum - Synopsis - The effect of ethanolamines on the hydration rate of C_3A or sodium solid solution of C_3A in the presence of gypsum with or without calcium hydroxide has been studied. Triethanolamine increases ettringite production and its conversion into monosulfate; this effect is more remarkable when the sodium solid solution of C_3A hydrates in the absence of calcium hydroxide. Monoethanolamine and triethanolamine do not affect significantly the hydration rate of tricalcium aluminate.

L'effet des ethanolamines sur l'hydratation du C_3A en présence de plâtre - Résumé - On a étudié l'effet des ethanolamines sur la vitesse d'hydratation des mélanges constitués par C_3A ou par la solution sodique de C_3A et plâtre avec ou sans la présence d'hydroxide de calcium. La triethanolamine augmente la vitesse de la formation de l'ettringite et sa transformation en monosulfate: cet effet est plus marqué dans le mélange constitué du C_3A en solution sodique et en absence d'hydroxide de calcium. La monoethanolamine et la diethanolamine n'influencent pas d'une manière perceptible la vitesse d'hydratation des mélanges examinés.

Die Wirkung der Äthanolamine auf die Hydratation des C_3A in Abwesenheit von Gips - Zusammenfassung - Es ist die Wirkung der Äthanolamine auf die Hydratation der aus C_3A und Gips mit oder ohne Anwesenheit von Kalkhydroxyd bestehenden Mischungen, geprüft worden. Das Triethanolamin erhöht die Schnelligkeit der Bildung von Ettringite sowie ihre Umwandlung in Monosulfat: diese Wirkung ist stärker in der Mischung bestehend aus C_3A , in Natriumlösung und bei Abwesenheit von Kalkhydroxyd vorhanden. Das Monoäthanolamin und das Diethanolamin beeinflussen nicht in wahrnehmbarer Weise die Schnelligkeit der Hydratation der geprüften Mischungen.