



## NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

### **The Effect of phosphonic acid on the slump loss in superplasticized mortar**

Ramachandran, V. S.; Wise, T.

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

#### **Publisher's version / Version de l'éditeur:**

*Il Cemento*, 92, 1, pp. 3-14, 1995-01

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

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=10b563f0-e54e-4e5b-8754-8cad33e04e25>  
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=10b563f0-e54e-4e5b-8754-8cad33e04e25>

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

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

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

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

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

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

**Questions?** Contact the NRC Publications Archive team at

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

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





<http://www.nrc-cnrc.gc.ca/irc>

## The Effect of phosphonic acid on the slump loss in superplasticized mortar

---

**NRCC-36935**

Ramachandran, V.S.; Wise, T.

January 1995

A version of this document is published in / Une version de ce document se trouve dans:  
*Il Cemento*, 92, (1), pp. 3-14, January, 1995

The material in this document is covered by the provisions of the Copyright Act, by Canadian laws, policies, regulations and international agreements. Such provisions serve to identify the information source and, in specific instances, to prohibit reproduction of materials without written permission. For more information visit <http://laws.justice.gc.ca/en/showtdm/cs/C-42>

Les renseignements dans ce document sont protégés par la Loi sur le droit d'auteur, par les lois, les politiques et les règlements du Canada et des accords internationaux. Ces dispositions permettent d'identifier la source de l'information et, dans certains cas, d'interdire la copie de documents sans permission écrite. Pour obtenir de plus amples renseignements : <http://lois.justice.gc.ca/fr/showtdm/cs/C-42>



National Research  
Council Canada

Conseil national  
de recherches Canada

Canada



## EFFETTO DELL'ACIDO FOSFONICO SULLA PERDITA DI LAVORABILITÀ DI UNA MALTA SUPERFLUIDIFICATA

### THE EFFECT OF PHOSPHONIC ACID ON THE SLUMP LOSS IN SUPERPLASTICIZED MORTAR

V.S. Ramachandran, T. Wise

#### INTRODUZIONE

Gli additivi superfluidificanti aumentano la lavorabilità del calcestruzzo fresco rendendo possibile una sua efficace messa in opera e rifinitura. Il loro inglobamento nel calcestruzzo comporta una riduzione del rapporto acqua-cemento ed un incremento dello sviluppo della resistenza meccanica. Quando impiegati come superfluidificanti, l'aumento di lavorabilità è di breve durata, con rapida sua decrescita dopo un periodo di 30-80 minuti [1]. Uno dei metodi per ritardare la perdita di slump è l'aggiunta di un additivo adatto così da permettere l'addizione del superfluidificante nell'impianto di betonaggio anziché sul posto di applicazione.

I fosfonati sono dei composti usati per varie applicazioni, come disincrostanti, sequestranti, disperdenti e per il controllo della corrosione in sistemi acquosi. Essi formano dei complessi con vari cationi come Ca, Na, K etc.; è quindi prevedibile un'influenza sull'idratazione e sugli effetti di adsorbimento nei sistemi con cemento superfluidificato. Si è trovato che i fosfonati sono degli efficaci ritardanti per l'idratazione del  $C_3S$  e del cemento [2]. È noto che taluni ritardanti influenzano efficacemente la perdita di slump nel calcestruzzo [3]; non esistono però lavori che trattino in modo sistematico l'effetto dei fosfonati sul comportamento del calcestruzzo o della malta superfluidificata.

Nel precedente lavoro [2] sugli effetti di ritardo dei fosfonati sono stati materia di valutazione l'acido ammino tri-

#### INTRODUCTION

*Superplasticizing admixtures increase the workability of fresh concrete, making possible efficient placement and finishing. Their incorporation in concrete results in a reduced water-cement ratio and enhanced strength development. When used as a plasticizing agent, the increased workability is short-lived, and after a period of 30 to 80 minutes, it rapidly decreases [1]. One of the methods to retard the slump loss is by the addition of a suitable admixture so that the superplasticizer may be added at the ready-mix plant instead of at the job-site.*

*Phosphonates are compounds which are used for various applications, such as scale inhibition, sequestration, dispersion and corrosion control in aqueous systems. They form complex compounds with various cations such as Ca, Na, K etc. and hence it is expected that they will influence hydration and adsorption effects in superplasticized cement systems. Phosphonates were found to be effective retarders for the hydration of  $C_3S$  and cement [2]. It is known that some retarders effectively influence the slump loss in concrete [3]; however there are no publications dealing with a systematic investigation on the effect of phosphonates on the behaviour of superplasticized mortar or concrete.*

*In the previous work on the retardation effects of phosphonate compounds, aminotri-methylenephosphonic acid*

metilenfosfonico (ATMP), l'acido 1-idrossietilidene-1,1 difosfonico (HEDP) e l'acido dietilentriammino-pentametilfosfonico (DTPMP) con i corrispondenti sali. In questa ricerca si è scelto il DTPMP in quanto è risultato il più efficace additivo ritardante.

Il grado di lavorabilità è stato determinato mediante una tecnica di minislump (MS) che misura l'area di spandimento della malta. Il DTPMP è stato aggiunto in dosi comprese tra 0,01% e 0,05% alla malta preparata con un rapporto acqua-cemento di 0,50 e contenente uno dei due tipi di superfluidificante: 0,3% di formaldeide melammina solfonata (SMF) o 0,3% di formaldeide naftalensolfonata (SNF). È stato valutato anche l'effetto della sequenza dell'aggiunta di fosfonato e di superfluidificante. Si sono impiegati due tipi di cemento Tipo 10 da differenti impianti, uno a più basso contenuto di  $C_3A$ . Per la determinazione del tempo di presa si sono eseguiti dei tests di resistenza alla penetrazione.

## PARTE SPERIMENTALE

### Materiali

#### CEMENTO PORTLAND

Si sono usati due cementi Portland normali Tipo 10 prodotti dalla Lafarge Canada Inc. e dalla St. Laurent Independent. L'analisi di fase ed in ossidi del cemento della Lafarge è la seguente:

#### Analisi di fase:

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| $C_3S$ (Silicato tricalcico)           | 54,29% |
| $C_2S$ (Silicato bicalcico)            | 16,53% |
| $C_3A$ (Alluminato tricalcico)         | 8,01%  |
| $C_4AF$ (Alluminoferrito tetracalcico) | 7,52%  |
| $CaSO_4$ (in $SO_3$ equivalente)       | 6,44%  |
| Totale                                 | 92,79% |

Nomenclatura per il cemento:  $C = CaO$ ;  $S = SiO_2$ ;  $A = Al_2O_3$ ;  $F = Fe_2O_3$ .

#### Analisi in ossidi:

|           |        |
|-----------|--------|
| $SiO_2$   | 20,05% |
| $Al_2O_3$ | 4,60%  |
| $TiO_2$   | 0,20%  |
| $P_2O_5$  | 0,19%  |
| $Fe_2O_3$ | 2,47%  |
| $CaO$     | 61,88% |
| $SrO$     | 0,14%  |
| $MgO$     | 2,37%  |
| $Na_2O$   | 0,19%  |
| $K_2O$    | 0,94%  |
| $SO_3$    | 3,79%  |
| ppc       | 2,44%  |
| Totale    | 99,26% |

(ATMP), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP), and diethylenetriamine-pentamethylenephosphonic acid (DTPMP) and their corresponding salts were evaluated. In this investigation, the compound DTPMP was chosen because it was found to be the most efficient retarding admixture.

The degree of workability was determined by a minislump (MS) technique which measures the pat area of the mortar. DTPMP was added in dosages of 0,01% to 0,05% to mortar prepared at a water-cement ratio of 0,50 and containing one of two types of superplasticizer: 0,3% sulfonated melamine formaldehyde (SMF) or 0,3% sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF). The effect of sequence of addition of phosphonate and superplasticizer was also evaluated. Two types of Type 10 cements from different plants, one with a lower  $C_3A$  content, were utilized. Penetration resistance tests were performed to determine the time of setting.

## EXPERIMENTAL

### Materials

#### PORTLAND CEMENT

Two Normal Type 10 Portland cements, manufactured by Lafarge Canada Inc. and St. Laurent Independent, were used. The compound and oxide analysis of the cement from Lafarge are as follows:

#### Compound analysis:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Tricalcium silicate $C_3S$          | 54,29% |
| Dicalcium silicate $C_2S$           | 16,53% |
| Tricalcium aluminate $C_3A$         | 8,01%  |
| Tetracalcium aluminoferrite $C_4AF$ | 7,52%  |
| $CaSO_4$ ( $SO_3$ equivalent)       | 6,44%  |
| Total                               | 92,79% |

Cement nomenclature:  $C = CaO$ ;  $S = SiO_2$ ;  $A = Al_2O_3$ ;  $F = Fe_2O_3$ .

#### Oxide analysis:

|           |        |
|-----------|--------|
| $SiO_2$   | 20,05% |
| $Al_2O_3$ | 4,60%  |
| $TiO_2$   | 0,20%  |
| $P_2O_5$  | 0,19%  |
| $Fe_2O_3$ | 2,47%  |
| $CaO$     | 61,88% |
| $SrO$     | 0,14%  |
| $MgO$     | 2,37%  |
| $Na_2O$   | 0,19%  |
| $K_2O$    | 0,94%  |
| $SO_3$    | 3,79%  |
| LOI       | 2,44%  |
| Total     | 99,26% |

La finezza Blaine è 3480 cm<sup>2</sup>/g.

L'analisi del cemento Portland (St. Laurent Independent) a più basso contenuto in C<sub>3</sub>A è la seguente:

*Analisi di fase:*

|                                                    |              |
|----------------------------------------------------|--------------|
| C <sub>3</sub> S                                   | 62,4%        |
| C <sub>2</sub> S                                   | 11,0%        |
| C <sub>3</sub> A                                   | 5,5%         |
| C <sub>4</sub> AF                                  | 10,1%        |
| CaSO <sub>4</sub> (in SO <sub>3</sub> equivalente) | 5,3%         |
| <b>Totale</b>                                      | <b>94,3%</b> |

*Analisi in ossidi:*

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 20,25%        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,21%         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,21%         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,09%         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,33%         |
| CaO                            | 63,48%        |
| SrO                            | 0%            |
| MgO                            | 2,44%         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,26%         |
| K <sub>2</sub> O               | 0,90%         |
| SO <sub>3</sub>                | 3,11%         |
| ppc                            | 2,45%         |
| <b>Totale</b>                  | <b>100,7%</b> |

La finezza Blaine è 3320 cm<sup>2</sup>/g.

**SABBIA DI OTTAWA**

La sabbia classificata è stata fornita dalla U.S. Silica Company, Ottawa, Illinois. Questa sabbia soddisfa la normativa ASTM C778.

**SUPERFLUIDIFICANTI**

Nel lavoro si sono usati due superfluidificanti, la formaldeide melammina solfonata (SMF) e la formaldeide naftalen-solfonata (SNF). L'SMF è stato fornito dalla Sternson Ltd. mentre l'SNF (Mighty 100) dall'Atlas Chemical Industries.

**FOSFONATI**

I fosfonati DEQUEST sono prodotti dalla Monsanto Chemical Company, St. Louis, MO. Per le sue capacità ritardanti si è scelto per questo lavoro il DTPMP [2].

The Blaine fineness is 3480 cm<sup>2</sup>/g.

The analysis of Portland cement (St. Laurent Independent) with a lower C<sub>3</sub>A content is as follows:

Compound analysis:

|                                                |              |
|------------------------------------------------|--------------|
| C <sub>3</sub> S                               | 62,4%        |
| C <sub>2</sub> S                               | 11,0%        |
| C <sub>3</sub> A                               | 5,5%         |
| C <sub>4</sub> AF                              | 10,1%        |
| CaSO <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> equivalent) | 5,3%         |
| <b>Total</b>                                   | <b>94,3%</b> |

Oxide analysis:

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 20,25%        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,21%         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,21%         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,09%         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,33%         |
| CaO                            | 63,48%        |
| SrO                            | 0%            |
| MgO                            | 2,44%         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,26%         |
| K <sub>2</sub> O               | 0,90%         |
| SO <sub>3</sub>                | 3,11%         |
| LOI                            | 2,45%         |
| <b>Total</b>                   | <b>100,7%</b> |

The Blaine fineness is 3320 cm<sup>2</sup>/g.

**OTTAWA SAND**

Graded sand was obtained from U.S. Silica Company, Ottawa, Illinois. This sand meets ASTM standard C778.

**SUPERPLASTICIZERS**

Two superplasticizers, sulfonated melamine formaldehyde (SMF) and sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF), were used in this work. SMF was supplied by Sternson Ltd. and SNF (Mighty 100) was obtained from Atlas Chemical Industries.

**PHOSPHONATES**

DEQUEST phosphonates are manufactured by Monsanto Chemical Company, St. Louis, MO. Diethylenetriaminepenta (methylenephosphonic acid) (DTPMP) was chosen for these experiments due to its high retarding capability [2].

## Tecniche

### Mini-slump

Il test di mini-slump consente la misura dell'area di spandimento dalla quale si può risalire alla lavorabilità della malta di cemento. Esso si rifà allo slump test che si esegue sul calcestruzzo (ASTM C143); la sua applicabilità alle malte ed alle paste di cemento è stata ampiamente dimostrata [4].

Il cono di ottone ha un'altezza di 111 mm, un diametro superiore di 38 mm ed uno inferiore di 73 mm. L'area di spandimento è l'area della malta che rimane sul piano di vetro dopo che il cono è stato rimosso. Il diametro della base della malta viene misurato in tre diverse posizioni ed i relativi valori mediati. L'area di spandimento, che si assume circolare, viene calcolata usando il diametro medio.

### Tempo di presa

La resistenza alla penetrazione fornisce un'indicazione dei tempi di presa delle malte di cemento. La presa iniziale viene definita come il tempo, dopo il contatto iniziale tra il cemento e l'acqua di impasto, per raggiungere una resistenza alla penetrazione di 3,5 MPa. Il tempo richiesto per raggiungere una resistenza di 27,6 MPa è il tempo di fine presa. La preparazione, la conservazione ed i metodi di prova sono riportati nell'ASTM C403.

## Procedimento

### Mini-slump

La malta viene impastata secondo la specifica ASTM C305. Si è usato un rapporto acqua-cemento di 0,50 ed un rapporto cemento-sabbia di 1:2. La sequenza dell'aggiunta di acqua o della soluzione di additivo è la seguente. Per la malta di riferimento, l'acqua viene aggiunta senza alcun additivo. Quando si vuole valutare l'effetto di un solo additivo, la malta viene impastata dapprima con l'acqua quindi, dopo 5 minuti, viene aggiunto il superfluidificante od il fosfonato. Nella valutazione dell'effetto della sequenza di aggiunta, il primo additivo si addiziona dopo 5 minuti dall'impasto della malta mentre il secondo segue dopo altri 5 minuti. Quando il superfluidificante ed il fosfonato si usano combinati, dopo 5 minuti dall'impasto della malta si aggiunge la soluzione. La malta viene impastata per un minuto a velocità media dopo ogni aggiunta. I superfluidificanti SMF e SNF sono stati aggiunti in concentrazione dello 0,3%. Il fosfonato è stato aggiunto in soluzione così da ottenere dosaggi pari a 0,01, 0,02, 0,03 e 0,05% in peso di cemento.

Collocata nel cono dello slump, la malta viene assestata a metà del riempimento che viene quindi completato. Dopo che il cono è stato sollevato, segue la misura del diametro del-

## Techniques

### Mini-slump

*The mini-slump test provides a method of measuring the pat area by which the workability of cement mortars can be determined. It is modelled after the slump test performed on concrete (ASTM C143), and its applicability to cement pastes and mortars has been established [4].*

*The brass slump cone has a height of 111 mm, a top diameter of 38 mm and a bottom diameter of 73 mm. The pat area is the area of the mortar that rests on the glass after the cone is removed. The diameter of the base of the mortar is recorded three times, and averaged. The pat area is assumed to be circular and the area is calculated using the average diameter.*

### Setting time

*Penetration resistance gives an indication of the setting times of cement mortars. Initial set is defined as the time, after initial contact between cement and the mixing water, to reach a penetration resistance of 3,5 MPa. The time required to reach a resistance of 27,6 MPa is the final setting time. The preparation, storage, and testing methods are outlined in ASTM C403.*

## Procedure

### Mini-slump

*Mortar was mixed according to ASTM standard C305. A water-cement ratio of 0,50 and a cement:sand ratio of 1:2 was used. The sequence of addition of water or admixture solution was as follows. For the reference mortar, water was added without any admixture. When the effect of a single admixture was evaluated, the mortar was first mixed with water and after five minutes the superplasticizer or the phosphonate was added. When the effect of sequential addition of admixtures was to be assessed, the first admixture was added five minutes after the mortar was mixed, and the second after another five minutes. When the superplasticizer and phosphonate were used in combination, the mortar was mixed and the solution was added after five minutes. The mortar was mixed for one minute at medium speed subsequent to each addition. Each of the superplasticizers, SMF and SNF, was added in concentrations of 0,3%. The phosphonate was added in solution to obtain dosages of 0,01%, 0,02%, 0,03% and 0,05% by weight of cement.*

*The mortar was placed in the slump cone, tamped when half full, then filled to the top. The slump cone was lifted and the resulting pat diameter was measured. After each reading,*

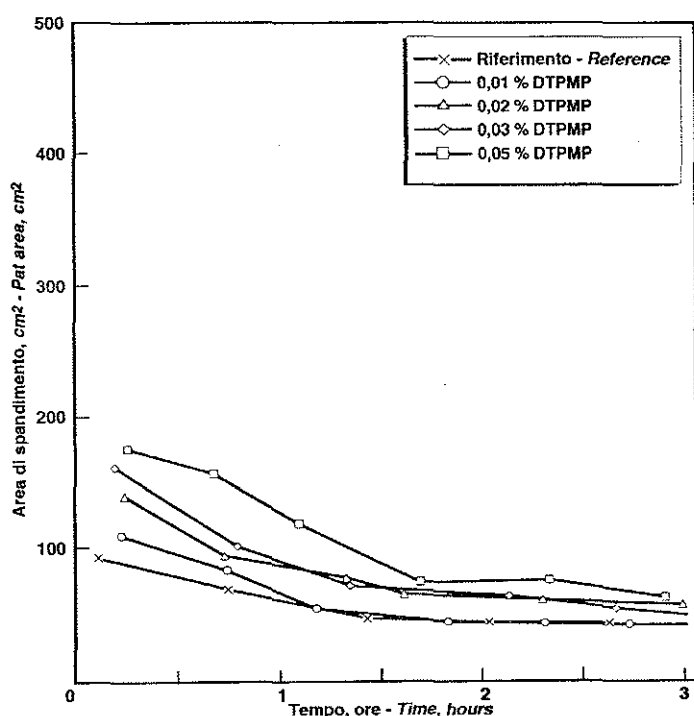
l'area di spandimento. Dopo ogni lettura, la malta viene raccolta in un contenitore. Viene miscelata a velocità media per un minuto prima di ogni lettura che si effettua ogni 30 minuti nell'arco di 3 ore.

#### Tempo di presa

Come riferimento si è preparata una malta con un rapporto acqua-cemento di 0,5 ed un rapporto cemento-sabbia di 1:2 e, quando si usavano gli additivi, le concentrazioni del superfluidificante e del fosfonato erano rispettivamente dello 0,3% e dello 0,02%. Per la conservazione dei provini ed il relativo test si fa riferimento alla specifica ASTM C403. Le letture si sono effettuate dopo 3 ore dal contatto iniziale tra il cemento e l'acqua e quindi ogni ora fino alla fine della presa.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Per determinare l'effetto del fosfonato sulla perdita di lavorabilità della malta superfluidificata, è stato necessario eseguire i tests di mini-slump su malte contenenti differenti dosaggi di DTPMP. I risultati sono mostrati in Fig. 1. La malta di riferimento senza alcuna additivazione ha un valore di mini-slump (MS) di ca. 100 cm<sup>2</sup> che decresce a ca. 50 cm<sup>2</sup> nell'arco di 1-2 ore. Coll'aggiunta di DTPMP, il valore iniziale aumenta fino a ca. 175 cm<sup>2</sup>. All'aumentare del dosaggio di fosfonato aumenta l'MS. È possibile che il DTPMP promuova la dispersione.



the mortar was collected in a bowl. The mortar was mixed at a medium speed for one minute prior to each reading, taken every thirty minutes for three hours

#### Setting time

Mortar with a water-cement ratio of 0,50 and a cement:sand ratio of 1:2 was prepared for the reference, and when the admixtures were used, the concentration of superplasticizer was 0,3% and the concentration of phosphonate was 0,02%. ASTM C403 procedure was followed for the storage and testing of the specimens. Readings were taken 3 hours after the initial contact between cement and water, and every hour subsequently, until final set.

#### RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine the effect of phosphonate on slump loss of superplasticized mortar, it was necessary to perform minislump tests on mortar containing different dosages of DTPMP. The results are shown in Figure 1. The reference mortar without any admixture has a minislump (MS) value of about 100 cm<sup>2</sup> which decreases to a value of about 50 cm<sup>2</sup> within 1 to 2 hours. With the addition of DTPMP, the initial value increases up to about 175 cm<sup>2</sup>. The MS increases with increasing dosage of phosphonate. It is possible that dispersion is promoted by DTPMP.

1 - Effetto del fosfonato sulla perdita di lavorabilità in malta

1 - Effect of phosphonate on slump loss in mortar

Le Figg. 2-7 illustrano l'influenza del DTPMP sui valori di mini-slump della malta contenente superfluidificante sino a 3 ore dal contatto iniziale tra cemento e acqua. La sigla SMF (o SNF)/DTPMP si riferisce ad impasti in cui l'SMF (o l'SNF) viene aggiunto per primo ed il DTPMP dopo 5 minuti. Gli impasti DTPMP/SMF (o SNF) sono quelli in cui il DTPMP viene aggiunto inizialmente. Gli impasti SMF (o SNF) + DTPMP sono quelli in cui gli additivi vengono aggiunti insieme. In Tab. I sono riportati i valori iniziali di slump relativi alla malta per tutti gli impasti studiati. Un'aggiunta dello 0,3% di SMF o di SNF incrementa il valore iniziale di MS. Al crescere del dosaggio in fosfonato anche il valore iniziale di MS aumenta. L'aggiunta di superfluidificante e di fosfonato alla malta comporta un effetto di sinergismo, specialmente quando il fosfonato viene aggiunto all'inizio. L'area di spandimento iniziale, quando gli additivi sono aggiunti insieme nella malta (Figg. 6 e 7), è maggiore di quella risultante dalla somma delle aree iniziali ottenute aggiungendo il superfluidificante ed il fosfonato singolarmente.

TABELLA I

Valori iniziali di minislump e tempi per un valore di minislump di 100 cm<sup>2</sup>

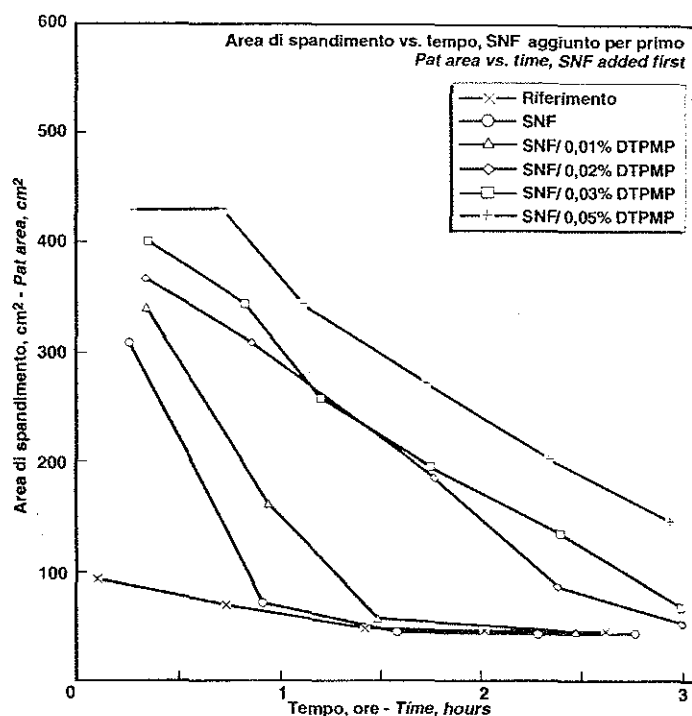
| Campione                        | Slump iniziale (cm <sup>2</sup> ) | Tempo per raggiungere un'area di spandimento di 100 cm <sup>2</sup> (minuti) |
|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Riferimento                     | 95                                | —                                                                            |
| Riferimento + SMF               | 360                               | 50                                                                           |
| Riferimento + SNF               | 310                               | 50                                                                           |
| Riferimento + 0,01% DTPMP       | 110                               | 25                                                                           |
| Riferimento + 0,02% DTPMP       | 140                               | 40                                                                           |
| Riferimento + 0,03% DTPMP       | 165                               | 50                                                                           |
| Riferimento + 0,05% DTPMP       | 175                               | 85                                                                           |
| Riferimento + SMF + 0,01% DTPMP | 500                               | 60                                                                           |
| Riferimento + SMF + 0,02% DTPMP | 440                               | 125                                                                          |
| Riferimento + SMF + 0,03% DTPMP | 500                               | 135                                                                          |
| Riferimento + SMF + 0,05% DTPMP | 580                               | > 180                                                                        |
| Riferimento + SNF + 0,01% DTPMP | 410                               | 105                                                                          |
| Riferimento + SNF + 0,02% DTPMP | 535                               | 165                                                                          |
| Riferimento + SNF + 0,03% DTPMP | 500                               | 135                                                                          |
| Riferimento + SNF + 0,05% DTPMP | 490                               | > 180                                                                        |

Figure 2 to 7 describe the influence of DTPMP on the mini-slump values of mortar containing superplasticizer for up to three hours after the initial contact between cement and water. The designation SMF (or SNF)/DTPMP refers to the mixes to which SMF (SNF) was added first and DTPMP added after 5 minutes. The DTPMP/SMF (or SNF) mixes were obtained by adding DTPMP initially. Mixes SMF (or SNF) + DTPMP were obtained by adding the admixtures together. Table I gives the initial slump values of mortar for all the mixes studied. Addition of 0,3% SMF or 0,3% SNF increases the initial MS value to 360 cm<sup>2</sup> and 310 cm<sup>2</sup> respectively (Figures 2, 3 and Table I). Addition of DTPMP to mortar containing superplasticizer increased the initial MS value. As the dosage of phosphonate is increased, the initial MS is also augmented. The addition of superplasticizer and phosphonate to mortar induces a synergistic effect, especially when DTPMP is added initially. The initial pat area resulting from the addition of superplasticizer and phosphonate together in mortar (Figures 6 and 7) is greater than that derived from adding the initial areas obtained by adding super-

TABLE I

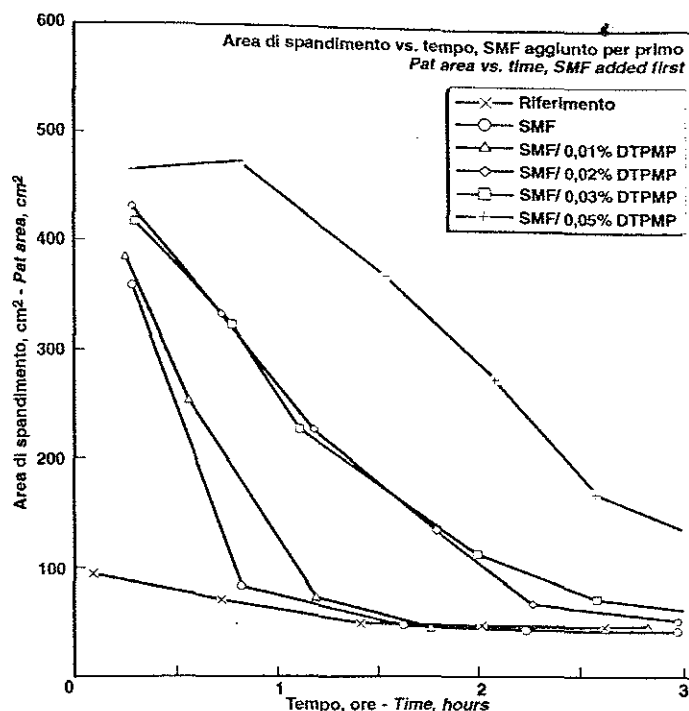
Initial minislump values and time at a minislump value of 100 cm<sup>2</sup>

| Sample                        | Initial slump (cm <sup>2</sup> ) | Time to attain a pat area of 100 cm <sup>2</sup> (minutes) |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Reference                     | 95                               | —                                                          |
| Reference + SMF               | 360                              | 50                                                         |
| Reference + SNF               | 310                              | 50                                                         |
| Reference + 0,01% DTPMP       | 110                              | 25                                                         |
| Reference + 0,02% DTPMP       | 140                              | 40                                                         |
| Reference + 0,03% DTPMP       | 165                              | 50                                                         |
| Reference + 0,05% DTPMP       | 175                              | 85                                                         |
| Reference + SMF + 0,01% DTPMP | 500                              | 60                                                         |
| Reference + SMF + 0,02% DTPMP | 440                              | 125                                                        |
| Reference + SMF + 0,03% DTPMP | 500                              | 135                                                        |
| Reference + SMF + 0,05% DTPMP | 580                              | > 180                                                      |
| Reference + SNF + 0,01% DTPMP | 410                              | 105                                                        |
| Reference + SNF + 0,02% DTPMP | 535                              | 165                                                        |
| Reference + SNF + 0,03% DTPMP | 500                              | 135                                                        |
| Reference + SNF + 0,05% DTPMP | 490                              | > 180                                                      |



2 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SMF

2 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SMF



3 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SNF

3 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SNF

te. Questi due additivi, usati in combinazione, promuovono lo sviluppo dello slump iniziale massimo.

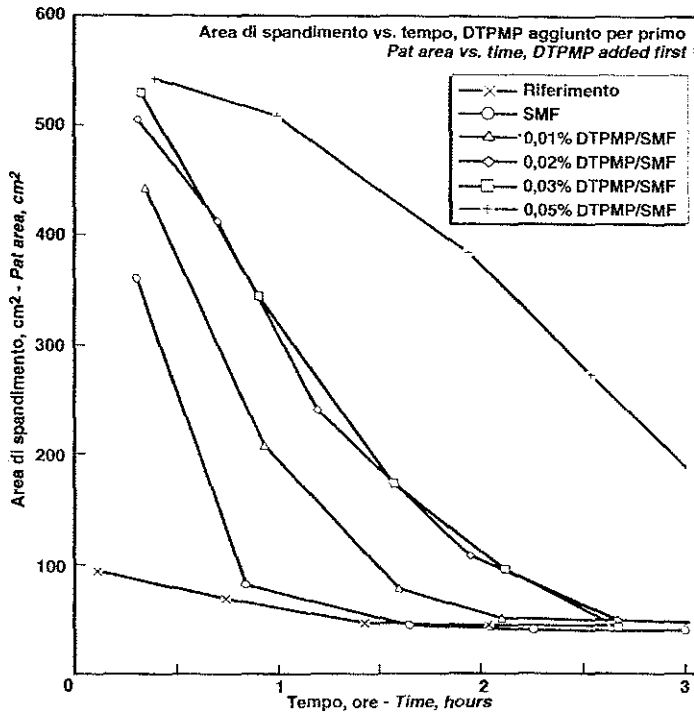
Quando i superfluidificanti si aggiungono singolarmente, si verifica una netta perdita di slump (Figg. 2 e 3). Con l'SMF e l'SNF, il valore dell'abbattimento al cono scende fino a quello della malta di riferimento dopo ca. 1 ora. La malta di riferimento ha un valore iniziale di slump di ca. 95 cm<sup>2</sup>. L'efficacia dell'additivo sull'abbattimento al cono viene valutata determinando il tempo perché lo slump raggiunga un valore di 100 cm<sup>2</sup>. Questi dati per i vari impasti sono riportati nella Tabella I.

La velocità di perdita dello slump viene diminuita dall'aggiunta di DTPMP, indipendentemente dalle sue modalità, con i dosaggi maggiori che risultano più efficaci. Nelle malte SMF/DTPMP, i valori di MS raggiungono quelli della malta di riferimento dopo 1,25 ore; 2,15 ore; 3 ore ed oltre 3 ore per dosaggi in DTPMP pari a 0,01%, 0,02%, 0,03% e 0,05% rispettivamente (Fig. 2). Le malte contenenti SNF raggiungono la stessa lavorabilità della malta di riferimento dopo 1,5 ore, 3 ore, 3 ore e più di 3 ore per dosaggi di DTPMP rispettivamente dello 0,01, 0,02, 0,03 e 0,05% (Fig. 3). È chiaro che l'aggiunta di DTPMP comporta una ritenzione dello slump che è più efficace nelle malte con SNF che in quelle con SMF. Dai dati di Tab. I è evidente anche l'efficacia del DTPMP sulla decrescita della perdita di slump.

plasticizer and phosphonate individually. These two admixtures, used in conjunction with each other, promote the development of maximum initial slump.

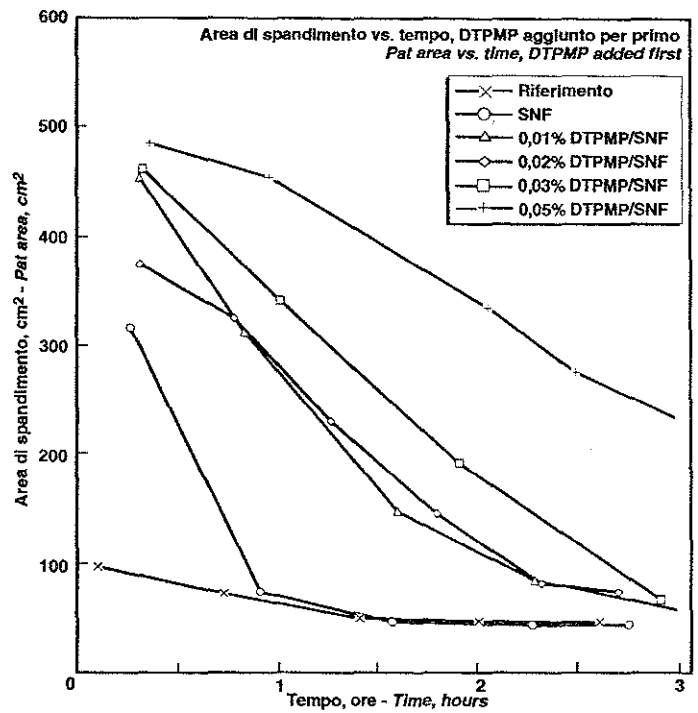
When the superplasticizers are added individually, there is a steep loss of slump (Figures 2 and 3). With SMF and SNF, the slump value falls to that of the reference at about 1 hour. The reference mortar has an initial slump value of about 95 cm<sup>2</sup>. The efficiency of the admixture on slump is evaluated by determining the time at which the slump attains a value of 100 cm<sup>2</sup>. These data for various mixes are given in Table I.

The rate of slump loss is decreased by the addition of DTPMP, independent of the mode of addition, higher dosages being more efficient. In SMF/DTPMP-mortars, the MS values reach those of the reference mortar after 1,25 hrs, 2,15 hrs, 3 hrs and greater than 3 hrs with 0,01%, 0,02%, 0,03% and 0,05% DTPMP respectively (Figure 2). Mortars containing SNF attain the same workability as the reference after 1,5 hrs, 3 hrs, 3 hrs, and greater than 3 hrs for 0,01%, 0,02%, 0,03%, and 0,05% DTPMP respectively (Figure 3). It appears that DTPMP addition results in a more effective slump retention in SNF mortars than in SMF mortars. The efficiency of DTPMP on decreasing the slump loss is also evident from the data in Table I.



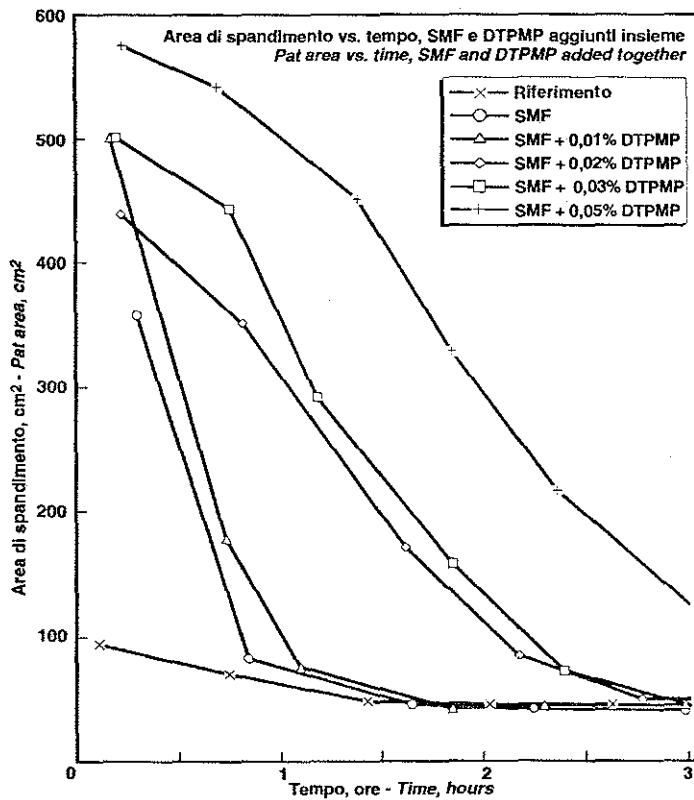
4 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SMF

4 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SMF



5 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SNF

5 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SNF



6 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SMF

6 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SMF

L'effetto della sequenza di aggiunta del SMF e del DTPMP è visibile nelle Figg. 2, 4 e 6. In genere, il valore iniziale dello slump è maggiore quando il DTPMP viene aggiunto per primo o insieme al SMF. Anche la ritenzione dello slump è più efficace quando il DTPMP viene aggiunto per primo o simultaneamente. L'effetto sul valore iniziale di MS, come anche sulla ritenzione del MS, aumenta col dosaggio del DTPMP.

Il superfluidificante, costituito da grandi molecole, quando aggiunto per primo può alterare l'ulteriore adsorbimento del DTPMP per impedimento sterico e può non consentire il decorso di un'efficace dispersione. Nella malta contenente DTPMP e SNF, gli effetti sono simili a quelli delle malte contenenti DTPMP e SMF (Figg. 3, 5 e 7).

Lo slump iniziale è minore con SNF di quello in presenza di SMF. A dosaggi inferiori di DTPMP, la velocità di perdita di MS è un po' più bassa di quella della malta con SMF. È stato riportato in letteratura però [5] che l'SNF è più efficace nell'aumentare la lavorabilità del calcestruzzo.

L'elevato valore di mini-slump iniziale e la sua diminuzione nel tempo in malte superfluidificanti sono dovuti a processi chimici e fisici dell'interazione acqua-cemento. L'aumento iniziale dello slump può essere attribuito agli effetti di adsorbimento e di dispersione. L'adsorbimento del superfluidificante sulla superficie delle particelle di cemento diminuisce leggermente la velocità di idratazione [6]. Questo effetto non dura però a lungo in quanto l'acqua reagisce con la superficie dando inizio alla idratazione, specialmente del  $C_3S$ , con relativa agglomerazione e calo di lavorabilità. Quando viene aggiunto il DTPMP si instaura una competizione per l'adsorbimento sulla superficie degli alluminati e dei silicati e di conseguenza le particelle disperse rimangono in quello stato per un periodo più lungo. Gli effetti della agglomerazione e l'idratazione sono in tal maniera ritardati.

Anche il cemento a basso contenuto in  $C_3A$  mostra caratteristiche di ritenzione dello slump quando additivato con una combinazione di superfluidificante e fosfonato (Fig. 8). In genere lo slump iniziale viene aumentato dall'aggiunta di superfluidificante ed inoltre quando viene impiegato il DTPMP. L'area di spandimento dopo 3 ore è 4 volte più grande con SNF e 0,02% di DTPMP di quella del riferimento contenente solo superfluidificante. Il cemento a basso  $C_3A$  contenente SMF o SNF dà luogo a valori iniziali di slump più alti di quelli del cemento a più alto tenore di alluminato. Ciò si deve al fatto che viene richiesto meno superfluidificante per interagire col  $C_3A$  nel cemento a minore contenuto di alluminato; è pertanto disponibile in maggiore quantità per l'adsorbimento sul  $C_3S$  in fase di idratazione, coadiuvando la dispersione.

I tempi di inizio e di fine presa della malta contenente SMF o SNF con DTPMP sono dati in Tabella II. La malta superfluidificata ha tempi di presa simili a quella di riferimento. Quando il DTPMP viene aggiunto nella misura dello 0,02%, i tempi di inizio e di fine presa vengono ritardati rispettivamente di 1,9 e di 1,4 ore. Quando il fosfonato viene aggiun-

*The effect of sequence of addition of SMF and DTPMP can be seen in Figures 2, 4 and 6. In general, the initial slump value is higher when DTPMP is added prior to or together with SMF. The slump retention is also more effective when DTPMP is added first or simultaneously. The effect on initial MS value, as well as the MS retention, increases with the dosage of DTPMP.*

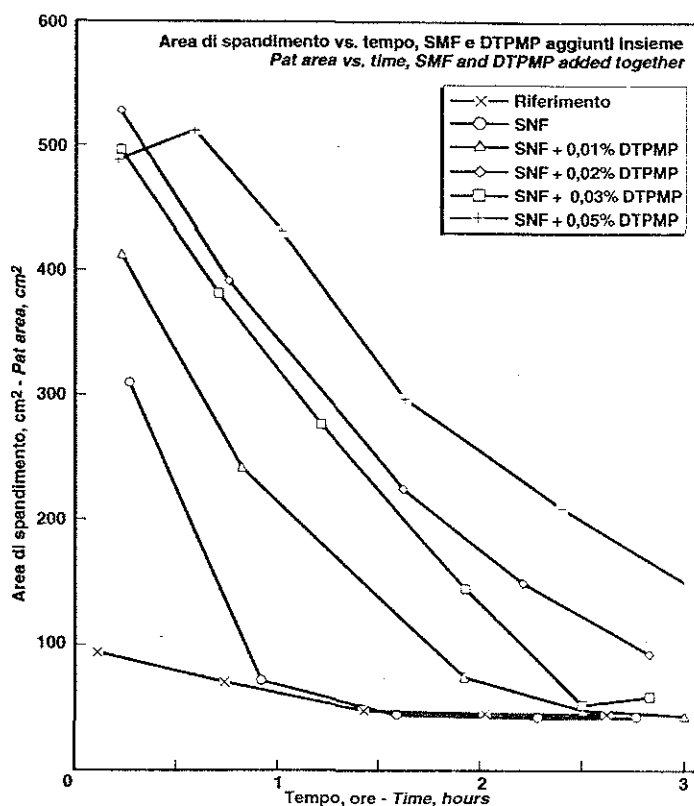
*The superplasticizer, a large molecule, when added first may affect further adsorption of DTPMP by steric hindrance and may not allow efficient dispersion to occur. In one mortar containing DTPMP and SNF, the effects are similar to those containing DTPMP and SMF (Figures 3, 5 and 7).*

*The initial slump with SNF is lower than that with SMF. At lower dosages of DTPMP, the rate of MS loss is somewhat lower than that of mortar with SMF. It has, however, been reported [5] that SNF is more effective in increasing the workability of concrete.*

*The high initial minislump value and its decrease over time in superplasticized mortars are due to both the physical and chemical processes during the water-cement interaction. The initial increase in slump may be attributed to the adsorption and dispersion effects. The adsorption of superplasticizer on the surface of the cement particles slightly decreases the rate of hydration [6]. However, this effect does not last long, as water reacts with the surface and hydration, especially of  $C_3S$ , commences, causing agglomeration and slump loss. When DTPMP is added there is competition for adsorption on the surfaces of the aluminates and silicates and consequently the dispersed particles remain in that state for a longer period. Hydration and agglomeration effects are thus retarded.*

*Low- $C_3A$  Portland cement also exhibits slump retention characteristics when combined with superplasticizer and phosphonate (Figure 8). Generally the initial slump is increased upon the addition of superplasticizer, and furthermore when DTPMP is used. The pat area after 3 hours is 4 times greater with SNF and 0,02% DTPMP than that of the reference containing only superplasticizer. The low- $C_3A$  cement containing SMF or SNF produces higher initial slump values than those in the cement with higher aluminate content. This is due to the fact that less superplasticizer is required to interact with the  $C_3A$  in the low- $C_3A$  cement and therefore more is available for adsorption on the hydrating  $C_3S$ , aiding dispersion.*

*The initial and final setting times of mortar containing SMF or SNF with DTPMP are given in Table II. Superplasticized mortar has setting times similar to the reference mortar. When DTPMP was added at a dosage of 0,02%, the setting times were retarded by 1,9 and 1,4 hours, for initial and final set respectively. When the phosphonate was added in combina-*

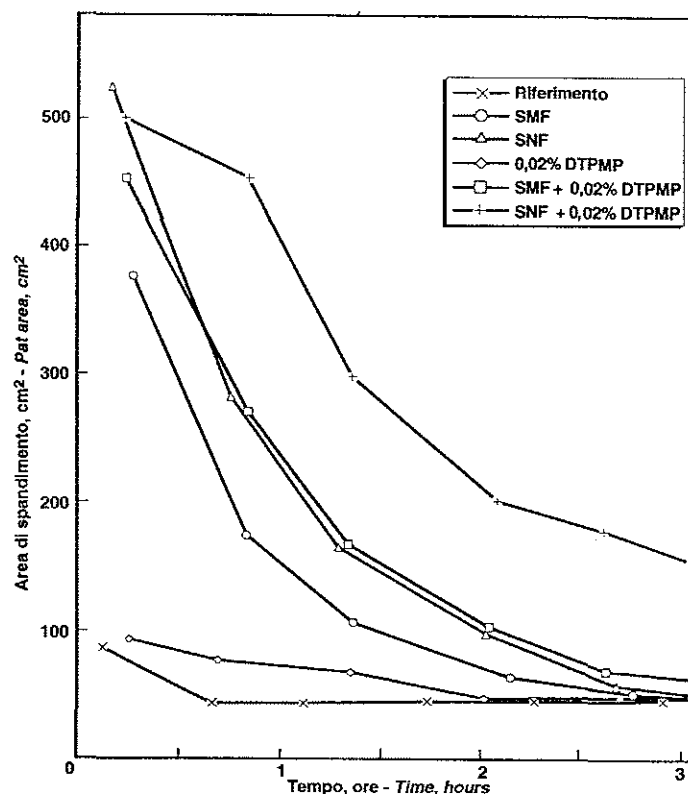


7 - Effetto della concentrazione di fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata con SNF

7 - Effect of concentration of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar with SNF

| Campione - Sample                                                | Presa iniziale<br>Initial set | Presa finale<br>Final set |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Riferimento - Reference                                          | 5,2                           | 7,3                       |
| Riferimento + SMF<br>Reference + SMF                             | 5,1                           | 6,5                       |
| Riferimento + SNF<br>Reference + SNF                             | 5,6                           | 7,4                       |
| Riferimento + 0,02% DTPMP<br>Reference + 0,02% DTPMP             | 7,1                           | 8,7                       |
| Riferimento + SMF + 0,02% DTPMP<br>Reference + SMF + 0,02% DTPMP | 7,8                           | 9,2                       |
| Riferimento + SNF + 0,02% DTPMP<br>Reference + SNF + 0,02% DTPMP | 8,0                           | 9,5                       |

to in combinazione col SMF/SNF, la presa iniziale viene ritardata fino a 7,8/8 ore e quella finale a 9,2/9,5 ore. I tempi di presa della malta con DTPMP sono più lunghi di quelli della malta di riferimento, data l'efficacia dell'azione ritardante espletata dai fosfonati.



8 - Effetto del fosfonato sulla perdita di lavorabilità in una malta superfluidificata contenente un cemento a basso tenore in  $C_3A$

8 - Effect of phosphonate on slump loss in superplasticized mortar containing Low- $C_3A$  cement

TABELLA II

Valori di presa iniziali e finali delle malte in cui il superfluidificante e il fosfato sono aggiunti contemporaneamente

TABLE II

Initial and final set values of mortars in which superplasticizer and phosphonate are added simultaneously

tion with the SMF/SNF, initial set was delayed until 7,8/8,0 hours and final set until 9,2/9,5 hours. The setting times of the mortar with DTPMP occurs later than that of the reference, since the phosphonates have been shown to be effective retarders.

## CONCLUSIONI

1. In una malta superfluidificata contenente SMF o SNF, lo slump iniziale viene aumentato e, entro 1 ora, raggiunge il valore di mini-slump della malta di riferimento.
2. L'aggiunzione di DTPMP incrementa il mini-slump iniziale e decresce la velocità di perdita di mini-slump della malta contenente superfluidificante.
3. L'aumento dei dosaggi di fosfonato produce in genere una ritenzione di slump ed una lavorabilità maggiori.
4. Il superfluidificante ed il fosfonato, quando impiegati in combinazione, producono un effetto sinergico sul mini-slump iniziale.
5. L'aggiunzione di fosfonato prima del superfluidificante o insieme a questo è più efficace nel ritardare la perdita di slump di quando il superfluidificante viene aggiunto inizialmente.
6. Una ritenzione dello slump più efficace avviene usando DTPMP con SNF anziché con SMF.
7. Il cemento a più basso  $C_3A$  mostra un valore di mini-slump iniziale maggiore quando impiegato con DTPMP e superfluidificante.

Settembre 1993

Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Canada.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 30 Settembre 1995.

## CONCLUSIONS

1. In superplasticized mortar containing SMF or SNF, initial slump is increased, and within 1 hour, attains the minislump value of the reference mortar.
2. Addition of DTPMP increases the initial minislump and decreases the rate of minislump loss of mortar containing superplasticizer.
3. Increasing dosages of phosphonate generally produce greater workability and retention of slump.
4. Superplasticizer and phosphonate, when used in combination, produce a synergistic effect on initial minislump.
5. Addition of phosphonate prior to or with superplasticizer is more effective in retarding the slump loss than when the superplasticizer is added initially.
6. More effective slump retention occurs using DTPMP with SNF rather than with SMF.
7. Low- $C_3A$  Portland cement demonstrates a higher initial minislump value when used with DTPMP and superplasticizer.

September, 1993

Discussion on this Paper is open until 30th September 1995.

## BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] KOSMATKA S.H., PANARESE W.C., ALLEN G.E., CUMMING S.: « Design and Control of Concrete Mixtures », Canadian Portland Cement Association, 216 (1991).
- [2] RAMACHANDRAN V.S., LOWERY M.S., WISE T., POLOMARK G.M.: « The role of phosphonates on the hydration of Portland cement ». (To be published in the Journal of Materials and Structures).

- [3] RAMACHANDRAN V.S.: « Concrete Admixtures Handbook ». Noyes Publications, New Jersey, 626 (1984).
- [4] RAMACHANDRAN V.S., SHIHUA Z., BEAUDOIN J.J.: « Application of miniature tests for workability of superplasticized cement systems ». *Il Cemento*, 85, 83-88 (1988).
- [5] MALHOTRA V.M., MALANKA D.: « Performance of Superplasticizers in Concrete Laboratory Investigations - Part I ». International Symposium on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, Canada, Vol. III, 673-707 (1978).
- [6] RAMACHANDRAN V.S.: « Influence of superplasticizers on the hydration of cement ». Third International Congress on Polymers in Concrete, Koriyama, Japan, 1071-1081 (1981).

**Effetto dell'acido fosfonico sulla perdita di lavorabilità di una malta superfluidificata - Riassunto** - L'acido dietilen-triammino-pentametileno-fosfonico (DTPMP) è stato aggiunto ad una malta superfluidificata per misurarne l'effetto sulla perdita di lavorabilità (slump). Si sono impiegati due tipi di superfluidificanti, la formaldeide melammina solfonata (SMF) e la formaldeide naftalensolfonata (SNF), e due tipi di cemento Portland normale Tipo 10, di provenienza da due diversi impianti, di cui uno a più basso tenore in  $C_3A$ . Lo studio si è eseguito utilizzando un procedimento di minislump che si rifà al test di abbattimento al cono per il calcestruzzo. Dosaggi da 0,01% a 0,05% di DTPMP aumentavano il valore iniziale di minislump e la ritenzione dell'abbattimento al cono della malta superfluidificata. Si è trovato che l'aggiunta di fosfonato, alcuni minuti prima di quella del fluidificante o contemporaneamente a questa, produce una maggiore lavorabilità iniziale e la ritenzione dello slump. Il DTPMP è stato più efficace nel ritardare la perdita di slump nella malta con SNF. Il cemento a basso contenuto di  $C_3A$  mostra più alti valori iniziali di minislump. Si è misurato il tempo di presa su campioni contenenti DTPMP dosato allo 0,02%. Le malte contenenti SMF/SNF e DTPMP presentano ritardi nei tempi di presa di 1-2 ore.

**The effect of phosphonic acid on the slump loss in superplasticized mortar - Synopsis** - Diethylenetriamine-pentamethylenephosphonic acid (DTPMP) was added to superplasticized mortar to determine its effect on slump loss. Two types of superplasticizers viz, sulfonated melamine formaldehyde (SMF) and sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) and two types of normal Type 10 Portland cement from two different plants, one with a lower  $C_3A$  content, were used. The investigation was carried out using a minislump procedure, modelled after the slump test for concrete. Dosages from 0,01% to 0,05% DTPMP increased the initial minislump value and slump retention of the superplasticized mortar. It was found that adding the phosphonate a few moments before or with the superplasticizer produced greater initial workability and slump retention. DTPMP was more effective in retarding the slump loss in SNF-mortar. The low- $C_3A$  cement exhibited higher initial minislump values. Times of setting were determined on samples containing DTPMP at a dosage of 0,02%. Mortars containing SMF/SNF and DTPMP showed delayed setting times by 1-2 hours.

**L'effet de l'acide phosphonique sur la perte de l'ouvrabilité d'un mortier superplastifié - Résumé** - Pour mesurer son effet sur la perte de l'ouvrabilité (slump) l'acide pentadiéthylènetriamine (méthylène-phosphonique) (DTPMP) a été ajouté à un mortier superplastifié. On a employé deux types de superplastifiant, la formaldéhyde melamine sulfonée (SMF) et la formaldéhyde naphthalène sulfonée (SNF) et deux types normaux de ciment Portland, type 10, provenant de deux usines différentes, dont un avec une teneur plus basse en  $C_3A$ . L'étude a été effectuée en utilisant un procédé de minislump qui se réfère au test d'abattement au cône pour le ciment. Les dosages de 0,01% à 0,05% de DTPMP augmentaient la valeur initiale du minislump et la rétention de l'abattement au cône du mortier superplastifié. On a constaté que l'adjonction du phosphonate quelques minutes avant l'adjonction du superplastifiant ou contemporanément à celle-ci, produit une plus grande ouvrabilité initiale ainsi que la rétention du slump. Le DTPMP a été le plus efficace à faire rétarer la perte du slump dans le mortier contenant SNF. Le ciment d'un contenu bas de  $C_3A$  montre des valeurs plus élevées initiales de minislump. On a mesuré le temps de prise sur les échantillons contenant DTPMP dosés à 0,02%. Le mortier contenant SMF/SNF et DTPMP présente des retards dans le temps de prise.

**Die Wirkung der Phosphonsäure auf den Verlust der Verarbeitbarkeit eines fließenden Mörtels - Zusammenfassung** - Um die Wirkung des Verlusts der Verarbeitbarkeit (slump), der diäthylintriämin (Penta-Methylenphosphorsäure) (DTPMP) zu messen, hat man einen fließenden Mörtel hinzugefügt. Es sind zwei Fließmittel, Formaldehyd sulfoniertes Melamin (SMF) und Naphtalen sulfoniertes Formaldehyd (SNF) benutzt worden sowie zwei normale Portlandzementarten des Type 10. Beide Zemente stammen aus zwei verschiedenen Werken. Einer der Zemente weist einen niedrigeren  $C_3A$ -Gehalt auf. Die Untersuchung wurde anhand eines Minislumpverfahrens durchgeführt, dass sich auf die Setzmassprüfung für Beton bezieht. Die Dosierung von 0,01% auf 0,05% des DTPMP erhöhte den Anfangswert des Minislumps sowie das zurückhalten des Sprengels am Kegel Setzmassprüfung des fließenden Mörtel. Es hat sich herausgestellt, dass die Zugabe von Phosphonat einige Minuten vor der Zugabe des Fließmittels oder gleichzeitig eine höhere Anfangsverarbeitbarkeit sowie das Zurückhalten des Slumps bewirkt. Die DTPMP war beim Verzögern des Slumpverlusts bei auf SNF bestehenden Mörtel wirksamer. Der Zement mit niedrigen  $C_3A$ -Gehalt zeigt höhere Anfangsminislumpwerte. Die Zeit des Erstarrens wurde mittels 0,02% dosierten DTPMP enthalten Proben gemessen. Die SMF/SNF und DTPMP enthalten Mörtel weisen ein Verzögern von 1-2 Stunden beim Erhärten auf.