



NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Influence of CaCO₃ on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate

Ramachandran, V. S.; Zhang, C. M.

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

Publisher's version / Version de l'éditeur:

Il Cemento, 83, July-Sept. 3, pp. 129-52, 1986-07-01

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

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=95036705-062d-4385-8495-0cc9cc77215b>
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=95036705-062d-4385-8495-0cc9cc77215b>

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

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

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

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

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

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

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

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

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



Ser
TH1
N21d
no. 1455
c. 2
BLDG



**National Research
Council Canada**

**Institute for
Research in
Construction**

**Conseil national
de recherches Canada**

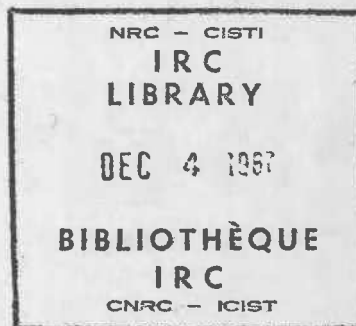
**Institut de
recherche en
construction**

Influence of CaCO_3 on Hydration and Microstructural Characteristics of Tricalcium Silicate

by V.S. Ramachandran and Zhang Chun-mei

Reprinted from
II Cemento
Vol. 83, July - Sept. 1986
p. 129 - 152
(IRC Paper No. 1455)

ANALYZED



Price \$3.50

NRCC 27643

Canada

7742408

ABSTRACT

Following hydration of tricalcium silicate in the presence of 0, 5, 10, 15 and 50% CaCO_3 , the rate of hydration, microstructure, composition, shrinkage and strength development were monitored.

RÉSUMÉ

Suite à l'hydratation de silicate tricalcique en présence de 0, 5, 10, 15 et 50 % de CaCO_3 , on a observé la vitesse d'hydratation de ce produit, sa microstructure, sa composition, le retrait de la pâte et le développement des résistances.

CISTI/ICIST



3 1809 00210 5507

INFLUENZA DEL CaCO_3 SULLA IDRATAZIONE E SULLE CARATTERISTICHE MICROSTRUTTURALI DEL SILICATO TRICALCICO

INFLUENCE OF CaCO_3 ON HYDRATION AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TRICALCIUM SILICATE

V.S. Ramachandran , Zhang Chun-mei

INFLUENZA DEL CaCO_3 SULLA IDRATAZIONE E SULLE CARATTERISTICHE MICROSTRUTTURALI DEL SILICATO TRICALCICO

INFLUENCE OF CaCO_3 ON HYDRATION AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TRICALCIUM SILICATE

V.S. Ramachandran (*), Zhang Chun-mei (**)

INTRODUZIONE

Vari sottoprodotti e materiali di scarto come la cenere volante, la loppa, il silica fume e la pula di riso sono stati impiegati nel calcestruzzo come aggiunte con esito favorevole. La polvere di calcare, che si produce nelle operazioni di estrazione, dà luogo a problemi di eliminazione e ambientali ed è anche stata proposta come aggiunta al cemento Portland. I vantaggi dell'impiego di carbonato di calcio nella tecnologia del calcestruzzo comprendono l'eliminazione degli scarti, la possibilità di sostituirlo al gesso, il risparmio di energia e la sostituzione parziale degli inerti fini. Alcune norme permettono l'uso del carbonato di calcio nel cemento a condizione che non ne vengano compromesse le proprietà del calcestruzzo fatto con un cemento di questo genere. Le norme canadesi permettono un contenuto fino al 5% di CaCO_3 nel cemento Portland normale, a condizione che la qualità del calcare ne permetta l'impiego nella fabbricazione di clinker di cemento Portland [1].

Gli studi condotti sugli effetti del carbonato di calcio sul cemento di idratazione dimostrano che le caratteristiche fisiche e meccaniche sono influenzate in varia misura. Le differenze, in particolar modo negli stadi di maturazione iniziali, vengono attribuite all'interazione tra il carbonato di calcio e l'alluminato trical-

INTRODUCTION

Various by-products and waste materials such as fly-ash, slag, silica fume, and rice husk have been used in concrete as additives with some success. Limestone dust, which is produced in quarrying operations, poses disposal and environmental problems and has also been suggested as an additive to portland cement. The advantages of using calcium carbonate in concrete technology include disposal of waste, the possibility of its substituting gypsum, energy savings, and partial substitution of fine aggregates. Some standards allow the use of calcium carbonate in cement provided the properties of the concrete made with such a cement are not adversely affected. Canadian standards permit inclusion of up to 5% CaCO_3 in normal portland cement provided the quality of the limestone permits its use in the manufacture of portland cement clinker [1].

Studies of the effect of calcium carbonate on hydrating cement show that the physical and mechanical characteristics are influenced to varying degrees. The differences, especially at early ages, are attributed to the interaction of calcium carbonate and the tricalcium aluminate phase [2-9]. It is implied that the

(*) Capo Sezione Materiali CNR - Canada.

(**) Professore dell'Istituto di Tecnologia di Nanchino - Rep. Popolare Cinese.

(*) Head, Materials Section, National Research Council, Canada.

(**) Visiting Scientist, Nanjing Institute of Technology, People's Republic of China.

cico [2-9]. Si sottintende che la cinetica di idratazione della fase di C_3S rimanga invariata. Sebbene i risultati ottenuti da Soroka e collaboratori [10, 11] siano dispersi, lasciano intuire che la maggior resistenza dei cementi Portland contenenti $CaCO_3$ possa essere legata all'aumento globale di tasso di idratazione del cemento.

I materiali finemente divisi, come il silica fume notoriamente accelerano l'idratazione del cemento e del C_3S [12, 13]. Si è ritenuto possibile che anche il $CaCO_3$ finemente diviso potesse accelerare l'idratazione del cemento e del C_3S , però sinora non è stato svolto nessun lavoro per dimostrare l'effetto del $CaCO_3$ sulle proprietà fisiche, chimiche e meccaniche degli impasti di C_3S . Uno studio di questo genere potrebbe spiegare la variabilità dei risultati ottenuti per gli impasti di cemento usando cementi di diversa composizione idratati con $CaCO_3$. Il presente studio, pertanto, si è proposto di dimostrare l'effetto di varie quantità di $CaCO_3$ sulla velocità di idratazione del C_3S e sulla composizione, microstruttura e proprietà meccaniche degli impasti di C_3S formati a diversi periodi di stagionatura.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Il silicato tricalcico (triclino) fornito dalla Portland Cement Association, USA, aveva area di superficie Blaine di $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Il carbonato di calcio fornito dalla Anachemia Chemical Co. aveva una superficie specifica N_2 di $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$; l'analisi granulometrica è illustrata nella fig. 1 (diametro medio delle particelle $3 \mu\text{m}$). La fig. 2, una micrografia SEM, indica che il carbonato di calcio sembra avere un aspetto tipo gel.

Preparazione del campione

Serie I

Il silicato tricalcico è stato mescolato con quantità diverse di $CaCO_3$ (0%, 5% e 15% rispetto al peso totale del $C_3S + CaCO_3$) e trasferito in una fiala in polietilene.

hydration kinetics of the C_3S phase remain unaffected. Although the results obtained by Soroka and his co-workers [10, 11] are scattered, they indicate that higher strengths of portland cements containing $CaCO_3$ may be related to overall increase in rate of cement hydration.

Finely divided materials such as silica fume are known to accelerate the hydration of cement and C_3S [12, 13]. It was thought possible that finely divided $CaCO_3$ might also accelerate hydration of cement and C_3S . No work, however, has so far been carried out to demonstrate the effect of $CaCO_3$ on the physical, chemical and mechanical properties of C_3S pastes. Such a study might explain the variability of results obtained for cement pastes using cements of different composition hydrated with $CaCO_3$. It was the objective of the present study, therefore, to show the effect of different amounts of $CaCO_3$ on the rate of hydration of C_3S and on the composition, microstructure and mechanical properties of the C_3S pastes formed at different curing periods.

EXPERIMENTAL

Materials

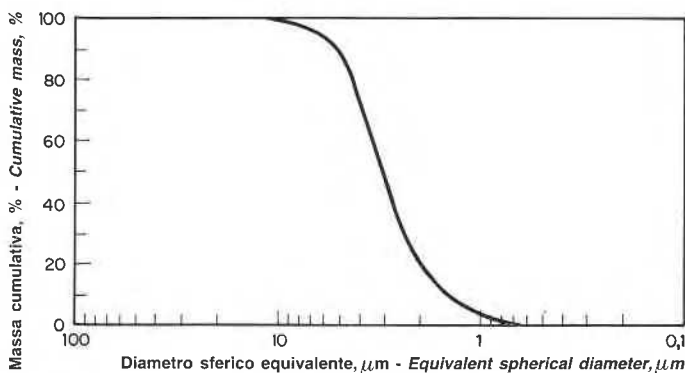
Tricalcium silicate (triclinic) supplied by the Portland Cement Association, U.S.A., had a Blaine surface area of $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Calcium carbonate supplied by the Anachemia Chemical Co. had N_2 surface area of $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$; particle size analysis is shown in fig. 1 (mean particle diameter $3 \mu\text{m}$). Figure 2, an SEM micrograph, shows that calcium carbonate appears to have a gel-like appearance.

Sample preparation

Series I

Tricalcium silicate was mixed with different amounts of $CaCO_3$ (0, 5 and 15% with respect to the total weight of $C_3S + CaCO_3$) and transferred to a 10 ml polyethylene vial.

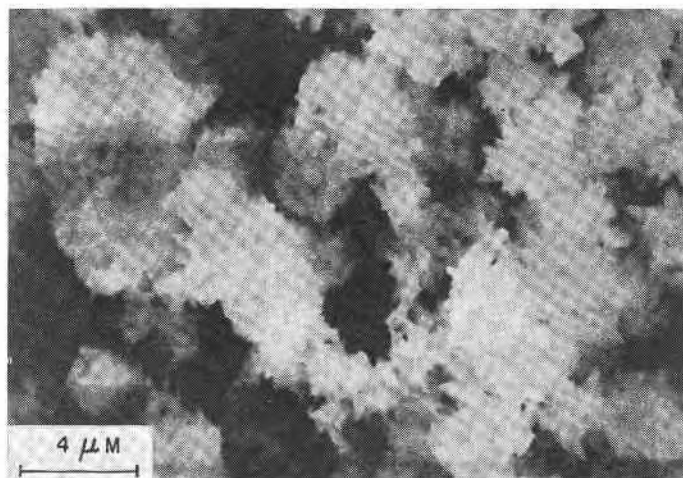


1 - Granulometria del carbonato di calcio

1 - Particle size distribution of calcium carbonate

2 - Micrografia del carbonato di calcio

2 - Micrograph of calcium carbonate



lene da 10 ml. La miscela è stata addizionata con sfere in vetro del diametro di 5 mm ed è stata fatta vibrare su un miscelatore Spex ad alta velocità per 2 min. E' stata aggiunta acqua distillata priva di anidride carbonica con un rapporto acqua/solido pari a 0,4, e la miscela è stata chiusa con tappo e fatta vibrare per 20 s. Le fiale in polietilene sono state collocate in un tubo di plexiglas, posto su rulli, e fatte ruotare per la durata di un giorno. Dopo di ciò i campioni sigillati sono stati lasciati ad idratare per gli intervalli di tempo specificati. Essi sono stati rimossi per l'esame dopo l'essiccamento mediante pompaggio continuo sotto vuoto per un giorno. Per tutta la durata della prova è stata posta la massima cura per evitare la contaminazione con CO_2 . Sono stati preparati campioni individuali per 1, 3, 7 e 28 giorni.

Serie II

Una seconda serie di impasti di C_3S è stata preparata analogamente usando lo 0%, 15%, 25%, 50% e 75% di CaCO_3 con rapporto acqua/solido pari a 0,7. Questi campioni sono stati idratati per 7 e 28 giorni.

Metodi

Analisi termica

L'analisi termica (DTA e TGA) è stata effettuata usando un analizzatore termico 1090 Du Pont contenente un accessorio 951 TGA. In ogni esperimento un campione da 30 mg è stato riscaldato a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in flusso continuo di gas d'azoto. L'attrezzatura TGA ha dato sia curve termogravimetriche che curve termogravimetriche differenziali. La cella DTA poteva essere usata fino a 1200°C .

Calorimetria a conduzione

La velocità e la quantità di calore sviluppato dal C_3S con e senza CaCO_3 con rapporto acqua/solido pari a 0,4 e 0,7, 25°C , sono state misurate per mezzo di un calorimetro a conduzione fornito dall'Istituto di Fisica Applicata, Delft, Olanda [14]. Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati, il calorimetro è stato interfacciato a un Apple II usando un convertitore analogico-digitale Taurus One da 12 bit e una scheda di interfacciamento Apple super di serie.

Analisi chimica

La stima del CaCO_3 in campioni di C_3S idratato con o senza carbonato di calcio è stata eseguita come segue: l'anidride carbonica formata dall'azione dell'acido solforico sul campione è stata assorbita da una soluzione standard di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (in sistema chiuso). Il $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in eccesso è stato titolato con HCl usando fenolftaleina come indicatore. La quantità di CaCO_3 è stata calcolata sulla scorta della quantità stimata di CO_2 .

Porosità

E' stato usato il Porosimetro Aminco-Winslow per determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori e la porosità degli impasti idratati. Questo strumento misura il diametro dei pori a partire da $0,003\ \mu\text{m}$.

lene vial. Glass spheres 5 mm in diameter were added to the mixture, which was vibrated on a Spex high-speed mixer for 2 min. Carbon dioxide-free distilled water was added at a water/solid ratio of 0,4, and the mixture was capped and vibrated for 20 s. The polyethylene vials were placed in a plexiglas tube, put on rollers, and rotated for up to one day. After this the sealed samples were left to hydrate for specified intervals. They were removed for examination after drying by continuous vacuum pumping for one day. Care was taken throughout to prevent contamination with CO_2 . Individual samples were prepared for 1, 3, 7 and 28 days.

Series II

A second series of C_3S pastes was similarly prepared using 0, 15, 25, 50 and 75% CaCO_3 at a water/solid ratio of 0,7. These samples were hydrated for 7 and 28 days.

Methods

Thermal analysis

Thermal analysis (DTA and TGA) was carried out using a 1090 Du Pont thermal analyser containing a 951 TGA accessory. In each experiment a 30 mg sample was heated at $20^\circ\text{C}/\text{min}$ in a continuous flow of nitrogen gas. The TGA equipment gave both thermogravimetric and differential thermogravimetric curves. The DTA cell could be used up to 1200°C .

Conduction calorimetry

The rate and amount of heat developed by C_3S , with and without CaCO_3 , at w/s of 0,4 and 0,7, 25°C , were measured using a conduction calorimeter supplied by the Institute of Applied Physics, Delft, Holland [14]. For data acquisition and processing the calorimeter was interfaced with an Apple II using a Taurus One 12 bit analogue-to-digital converter and an Apple super serial interface card.

Chemical analysis

Estimation of CaCO_3 in samples of C_3S hydrated with or without calcium carbonate was carried out as follows: carbon dioxide formed by the action of sulphuric acid on the sample was adsorbed by a standard $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution (in a closed system). The excess $\text{Ba}(\text{OH})_2$ was titrated against HCl using phenolphthalein as an indicator. The amount of CaCO_3 was computed from the estimated amount of CO_2 .

Porosity

The Aminco-Winslow Porosimeter was used to determine pore size distribution and porosity of the hydrated pastes. This instrument measures pore size diameter down to $0,003\ \mu\text{m}$.

Distribuzione delle dimensioni delle particelle

La distribuzione delle dimensioni delle particelle (nel campo 100 - 0,1 μm) è stata determinata mediante l'analizzatore delle dimensioni delle particelle Microne Ritics Sedigraph 500E. Come disperdente per la misurazione delle dimensioni delle particelle del CaCO_3 è stata usata la soluzione Sedisperse A-12 (densità 0,810 g/ml e viscosità $4,542 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a 24°C).

Superficie specifica

La superficie specifica è stata ottenuta usando N_2 come adsorbato, usando un sistema di adsorbimento Quantasorb Modello QS-7.

Microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'esame microstrutturale è stato condotto su frammenti spezzati dei campioni usando un Cambridge Stereoscan Mark 2A. Ai campioni è stato dato un rivestimento conduttivo di carbonio e oro.

Ritiro

I campioni usati per le misure del modulo di elasticità sono stati tagliati in prismi rettangolari da $30 \times 10 \times 1,27 \text{ mm}$ e collocati in un essiccatore al 48% U.R. sopra una soluzione satura di KNO_3 . E' stata controllata la variazione della lunghezza in funzione del tempo fino a 40 giorni.

Microdurezza

E' stato impiegato un dispositivo per la determinazione della durezza Leitz Miniload. Il metodo di determinazione si basava sull'impiego del penetratore piramidale di Vicker in una scatola condizionata priva di CO_2 . La durezza è stata calcolata mediante la formula

$$H_v (\text{kg mm}^{-1}) = \frac{1854,4 \times p}{d^2}$$

dove p = carico (g) e d = valore medio delle diagonali di penetrazione.

Impasti contenenti lo 0%, 5% e 15% di CaCO_3 sono stati versati in forme in plexiglas $\varnothing 32 \text{ mm}$, spessore 5 mm con rapporto acqua/solido pari a 0,4. I campioni sono stati stagionati per 1, 3, 7 e 28 giorni ed essiccati sotto vuoto per un giorno prima di eseguire le misurazioni in scatola munita di guanti in atmosfera di azoto. Si è provveduto alla lucidatura della superficie dei campioni prima della determinazione. Sono state riportate in media dieci penetrazioni per ogni campione.

Modulo di elasticità

A impasti di $\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3$ è stata aggiunta la quantità di acqua occorrente per avere un rapporto acqua/solido pari a 0,4; quindi gli impasti sono stati collocati in cilindri di Plexiglas (diametro 32 mm), vibrati, tappati e fatti ruotare su rulli orizzontali. Dopo un giorno i campioni, ora di forma cilindrica, sono stati estratti e esposti al 100% U.R. per altri due giorni. Il terzo giorno i campioni sono stati tagliati in dischi dallo spessore

Particle size distribution

Particle size distribution (100 - 0,1 μm range) was determined by Microne Ritics Sedigraph 500 E particle-size analyser. Sedisperse A-12 solution (density 0,810 g/ml and viscosity $4,542 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ at 24°C) was used as a dispersant for the particle size measurement of CaCO_3 .

Specific surface area

Surface area was obtained with N_2 as the adsorbate, using a Quantasorb Model QS-7 sorption system.

Scanning electron microscope (SEM)

Microstructural examination was conducted on fractured pieces of the specimens, using a Cambridge Stereoscan Mark 2A. The specimens were given a conductive coating of carbon and gold.

Shrinkage

The samples used for modulus of elasticity measurements were cut into rectangular prisms $30 \times 10 \times 1,27 \text{ mm}$ and placed in a desiccator at 48% RH over a saturated KNO_3 solution. Length change was monitored as a function of time up to 40 days.

Microhardness

A Leitz Miniload Hardness Tester was used; the test method employed the Vicker's pyramid indenter in a conditioned box free of CO_2 . Hardness was calculated from the formula

$$H_v (\text{kg mm}^{-1}) = \frac{1854,4 \times p}{d^2}$$

where p = load (g) and d = mean value of the indentation diagonals.

Mixes containing 0, 5 and 15% CaCO_3 were cast using 32 mm diam, 5 mm thick Plexiglas moulds at a water/solid ratio of 0,4. Samples were cured for 1, 3, 7 and 28 days, and dried in vacuum for one day before measurements were carried out in a gloved box in a nitrogen atmosphere. The surface of the samples was polished prior to measurement. An average of ten indentations for each sample is reported.

Modulus of elasticity

To $\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3$ mixtures the required amount of water for $w/s = 0,4$ was added, then the pastes were placed in Plexiglas cylinders (32 mm diam), vibrated, stoppered, and rotated on horizontal rollers. After one day the samples, now in the form of cylinders, were removed and exposed to 100% RH for two more days. At three days the samples were cut into discs 1,27 mm thick. These were exposed further to 100% RH for 4,

di 1,27 mm. Questi a loro volta sono stati esposti al 100% U.R. per 4, 11 e 25 giorni rispettivamente, corrispondenti a 7, 14 e 28 giorni di stagionatura.

L'inflessione è stata determinata su un comparatore descritto in precedenza [15]. La procedura comporta la determinazione dell'inflessione di un disco campione caricato al centro e sostenuto in tre punti sulla circonferenza di un cerchio dal diametro di 2,54 cm. Ciascun valore era rappresentato dalla media di cinque determinazioni eseguite su cinque dischi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Velocità di idratazione

La velocità di idratazione del C_3S può essere accertata valutando la quantità di $Ca(OH)_2$ o acqua non evaporabile che si forma a vari tempi di idratazione oppure sulla scorta della velocità di scomparsa del C_3S .

Il $Ca(OH)_2$ formato durante l'idratazione può essere valutato mediante estrazione chimica, metodi termoanalitici oppure QXRD. Il metodo fondato sull'estrazione

11 and 25 days, the equivalent of 7, 14 and 28 days of curing, respectively.

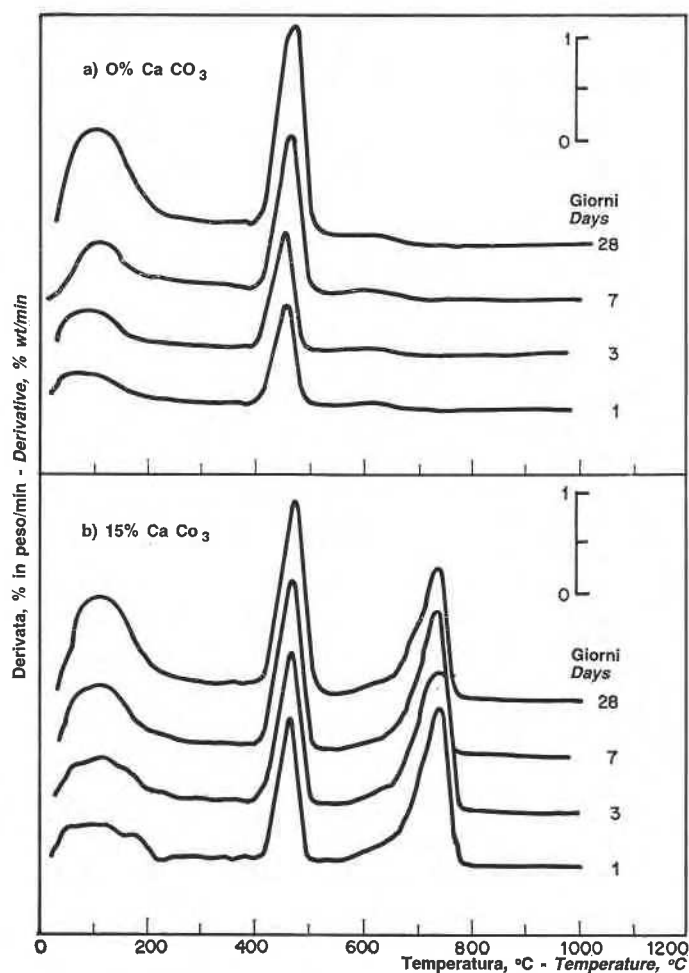
Deflection was measured on a dial gauge described previously [15]. The procedure involves measuring the deflection of a disc specimen loaded at its centre and supported at three points on the circumference of a circle 2,54 cm in diameter. Each value was the average of five determinations carried out on five discs.

RESULTS AND DISCUSSION

Rate of hydration

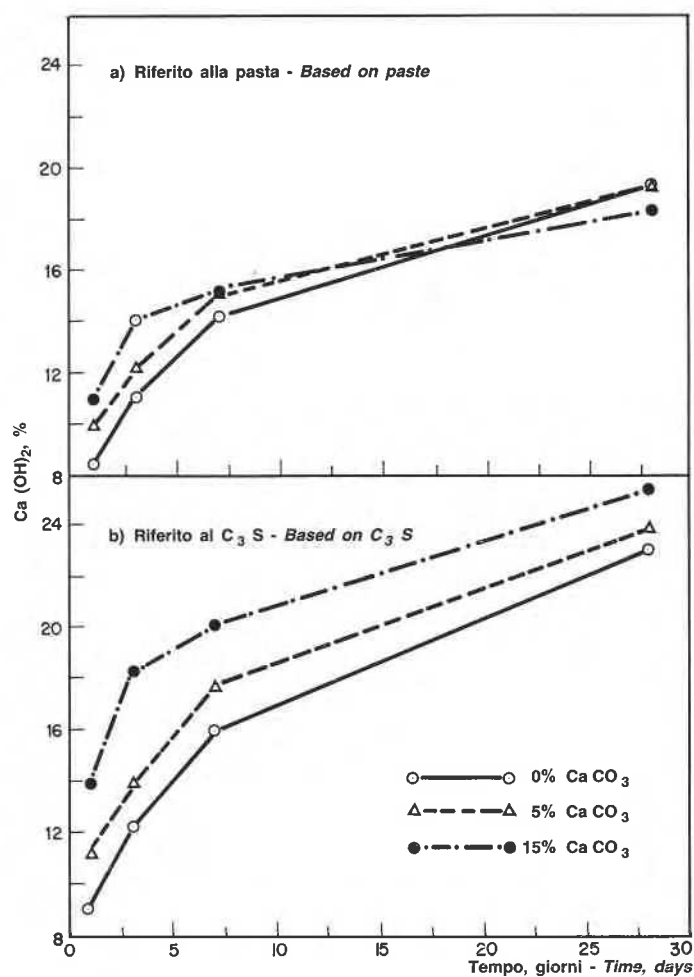
Rate of hydration of C_3S may be followed by estimating the amount of $Ca(OH)_2$ or non-evaporable water formed at different times of hydration, or by following the rate of disappearance of C_3S .

$Ca(OH)_2$ formed during hydration may be estimated by chemical extraction, thermoanalytical, or QXRD methods. The chemical extraction method yields higher



3 - Curve termogravimetriche differenziali del C_3S idratato per diversi periodi in presenza di carbonato di calcio

3 - Differential thermogravimetric curves of C_3S hydrated for different periods in the presence of calcium carbonate



4 - Formazione di $Ca(OH)_2$ in impasti di C_3S contenenti diverse quantità di $CaCO_3$

4 - Formation of $Ca(OH)_2$ in C_3S pastes containing different amounts of $CaCO_3$

chimica dà per risultato valori più elevati. Per il presente lavoro è stato adottato il metodo termogravimetrico.

Sono state ricavate curve termogravimetriche differenziali per impasti idratati per 1, 3, 7 e 28 giorni in presenza dello 0%, 5% e 15% di CaCO_3 con rapporto acqua/solido pari a 0,4 (fig. 3). I risultati di quelli idratati con lo 0% e 15% di CaCO_3 rivelano tre picchi a 100-120°C, 460-475°C e 730-740°C. La prima inflessione è alquanto ampia, in quanto rappresenta la perdita d'acqua dalla fase C-S-H; la seconda è causata dalla disidratazione del Ca(OH)_2 ; e la terza è provocata dalla decomposizione del CaCO_3 .

I campioni idratati con lo 0% di CaCO_3 non presentano picchi a circa 730°C, indicando che non si verifica alcuna carbonatazione nel corso dell'idratazione. Una piccolissima sporgenza a circa 615°C può essere dovuta a una minuscola quantità di CaCO_3 finemente cristallizzato. L'intensità di questo picco dopo un giorno di idratazione è pressoché identica a quella dopo 28 giorni, il che lascia supporre che durante l'idratazione non venga promossa la carbonatazione atmosferica dell'impasto.

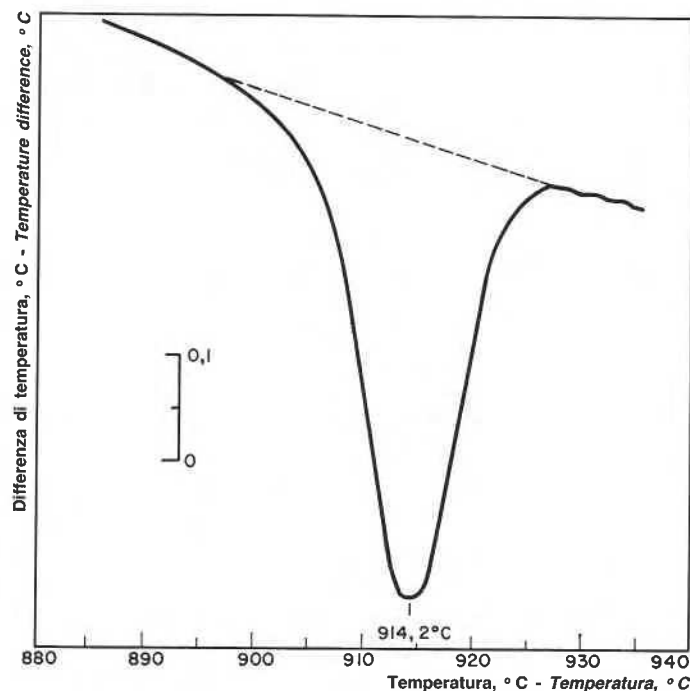
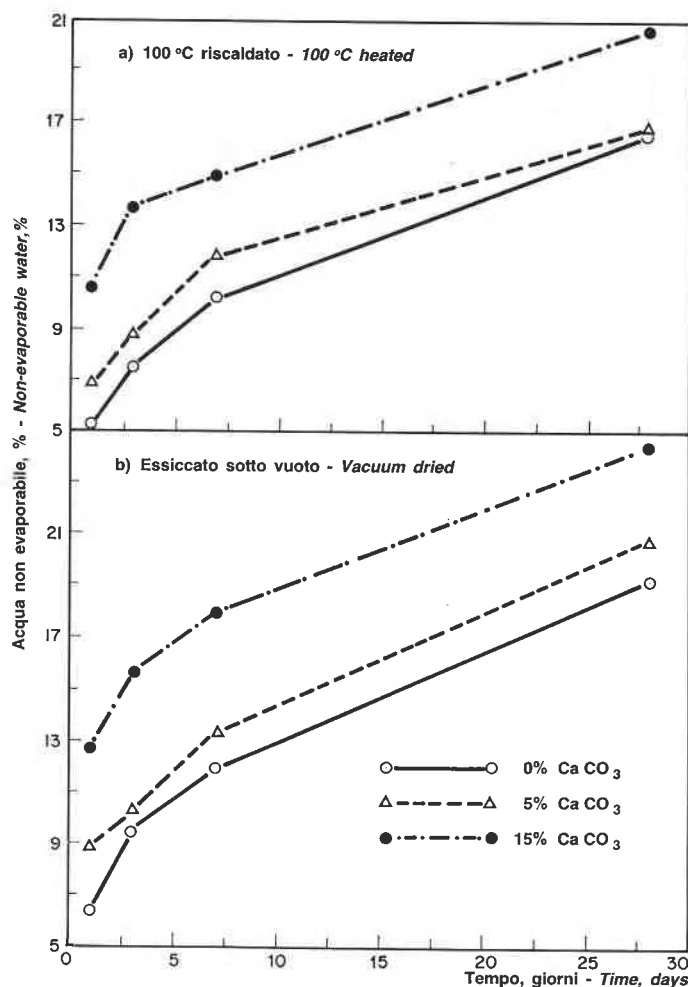
Sulla base dell'area del picco si è calcolata la quantità

values. For the present work the thermogravimetric method was used.

Differential thermogravimetric curves were obtained for pastes hydrated for 1, 3, 7 and 28 days in the presence of 0, 5 and 15% CaCO_3 at a w/s = 0,4 (fig. 3). The results for those hydrated with 0% and 15% CaCO_3 show three peaks at 100-120°C, 460-475°C and 730-740°C. The first inflection is rather broad, representing loss of water from the C-S-H phase; the second is due to dehydration of Ca(OH)_2 ; and the third is due to decomposition of CaCO_3 .

Samples hydrated with 0% CaCO_3 do not display peaks at about 730°C, indicating that practically no carbonation occurs during hydration. A very small hump at about 615°C may be caused by a minute amount of finely crystallized CaCO_3 . The intensity of this peak at one day of hydration is almost equal to that after 28 days, suggesting that atmospheric carbonation of paste is not promoted during hydration.

The area of the peak was used to estimate the amount



6 - Transizione endotermica di C_3S

6 - Endothermal transition of C_3S

5 - Contenuto d'acqua non evaporabile di impasti di C_3S contenenti varie quantità di CaCO_3

5 - Non-evaporable water content of C_3S pastes containing different amounts of CaCO_3

di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che si forma a tempi differenti (fig. 3); è ovvio che l'ampiezza del picco a 460°C - 475°C aumenti con l'aumentare del periodo di idratazione. In termini quantitativi, la quantità di calce che si forma con lo 0% di CaCO_3 aumenta dall'8,4% dopo un giorno al 19,4% dopo 28 giorni (fig. 4a). L'aggiunta del CaCO_3 aumenta la quantità di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nei primi stadi dell'idratazione, lasciando supporre che il CaCO_3 possa accrescere la velocità di idratazione del C_3S . Per una valutazione realistica dell'effetto del CaCO_3 sull'idratazione del C_3S , la velocità di idratazione andrebbe valutata sulla base del C_3S . I valori ricalcolati sulla base del C_3S sono riportati nella fig. 4b. Dopo 28 giorni, l'aggiunta dello 0%, 5% e 15% di CaCO_3 produce il 23,2%, 24,0% e 25,5% di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rispettivamente. Una rassegna della letteratura [16-23] lascia supporre che la quantità di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che si forma a 28 giorni vada a collocarsi tra il 20,0% e il 40%. Questa ampia variazione è il risultato delle diverse tecniche adottate (TGA, DSC, XRD, analisi chimica, ecc.), della variazione delle proprietà fisiche e chimiche del C_3S (purezza, reattività, area di superficie, ecc.), e del metodo di preparazione (rapporto acqua/solido, temperatura, stagionatura, ecc.). La figura 4b illustra chiaramente come a tutti i tempi di idratazione fino a 28 giorni il CaCO_3 promuova la formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'effetto accelerante sull'idratazione del C_3S dipende dalla quantità di CaCO_3 addizionata, poiché il 15% di CaCO_3 fornisce un effetto accelerante superiore che non il 5% di CaCO_3 .

Per valutare il grado di idratazione dei cementi e dei componenti del cemento sulla scorta del contenuto percentuale dell'acqua non evaporabile, occorre determinare la quantità di acqua chimicamente trattenuta nelle fasi CH e C-S-H. La perdita di peso dovuta alla perdita di CO_2 dal CaCO_3 costituisce pure un fattore di cui tenere conto. L'impasto deve essere essiccato in maniera tale che sia eliminata soltanto l'acqua trattenuta fisicamente, e ciò è tutt'altro che facile da ottenere. Il campione essiccato deve essere riscaldato in modo che venga espulsa tutta l'acqua di combinazione. Nel presente lavoro la perdita di peso si basa su quella di un campione essiccato per un giorno sotto vuoto oppure riscaldato a 100°C nell'apparecchio TGA. La perdita di peso totale è stata accertata dopo riscaldamento a 1000°C . I risultati riportati nella fig. 5 si basano sul peso del C_3S .

In linea generale, si ottengono valori superiori nei campioni essiccati secondo il metodo sotto vuoto, probabilmente in quanto non tutta l'acqua trattenuta fisicamente viene eliminata. I valori del tenore d'acqua non evaporabile (basati sul C_3S) salgono con l'aumentare del periodo di idratazione. A un particolare stadio di idratazione i valori scendono come segue: $\text{C}_3\text{S} - 15\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 5\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 0\% \text{CaCO}_3$. Nel caso dei campioni privi di CaCO_3 , il valore dopo un giorno è pari al 6,3% e aumenta fino al 18,8% a 28 giorni; nel caso dei campioni contenenti il 15% di CaCO_3 , l'aumento va dal 12,7% al 24%. Nel presente lavoro i tenori di acqua non evaporabile per paste di

of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed at different times (fig. 3); it is evident that the amplitude of the peak at 460 - 475°C increases as the hydration period increases. In quantitative terms the amount of lime formed at 0% CaCO_3 increases from 8,4% at one day to 19,4% at 28 days (fig. 4a). Addition of CaCO_3 increases the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at the early stage of hydration, indicating that CaCO_3 may increase the rate of hydration of C_3S . For a realistic assessment of the effect of CaCO_3 on the hydration of C_3S , rate of hydration should be assessed on the basis of C_3S . Re-calculated values, on the basis of C_3S , are plotted in fig. 4b. At 28 days, addition of 0, 5 and 15% CaCO_3 yields 23,2, 24,0 and 25,5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectively. A literature survey [16-23] indicates that the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formed at 28 days lies between 20,0 and 40%. This large variation is a result of the different techniques adopted (TGA, DSC, XRD, chemical analysis, etc.), the variation in the physical and chemical properties of the C_3S material (purity, reactivity, surface area, etc.), and the preparation method (water/solid ratio, temperature, curing, etc.). Figure 4b clearly shows that at all times of hydration up to 28 days CaCO_3 promotes formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The accelerating effect on hydration of C_3S depends on the amount of CaCO_3 added, 15% CaCO_3 providing greater accelerating effect than 5% CaCO_3 .

For estimating the degree of hydration of cements and cement components by means of percentage of non-evaporable water content the amount of chemically-held water in the CH and C-S-H phases has to be determined. The weight loss due to loss of CO_2 from CaCO_3 has also to be taken into account. The paste has to be dried in such a way that only the physically-held water is removed, and this is not easy to achieve. The dried sample must be heated so that all the combined water is expelled. In the present study weight loss is based on that of a sample dried for one day in vacuum or heated to 100°C in the TGA apparatus. The total weight loss was determined after heating to 1000°C . The results given in fig. 5 are based on the weight of C_3S .

Generally, higher values are obtained for samples dried by the vacuum method, possibly because not all physically-held water is expelled. The values of the non-evaporable water content (based on C_3S) are higher as the period of hydration increases. At a particular stage of hydration the values decrease as follows: $\text{C}_3\text{S} - 15\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 5\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 0\% \text{CaCO}_3$. For samples containing no CaCO_3 the value at one day is 6,3%, increasing to 18,8% at 28 days; for samples containing 15% CaCO_3 the increase is from 12,7% to 24%. In this work the non-evaporable water contents for C_3S paste at 28 days were 18,8% and 16,1%, respectively, as de-

C_3S a 28 giorni era pari al 18,8% e 16,1% rispettivamente, determinati mediante essiccazione sotto vuoto e trattamento termico a 100°C. Secondo la letteratura [17, 19, 24], il tenore di acqua non evaporabile del C_3S idratato per 28 giorni varia dal 13% al 17%. Si conclude pertanto che l'aggiunta di $CaCO_3$ ha per risultato l'accelerazione dell'idratazione del C_3S (fig. 5).

La velocità di idratazione può essere determinata sulla base della quantità di C_3S non ancora idratata a diversi intervalli di tempo. In genere a tale fine viene adottato il metodo QXRD. Ramachandran [25] ha dimostrato che il C_3S può essere stimato determinando l'area del picco endotermico che ha luogo a circa 915°C (Transizione triclina $\rightleftharpoons$ monoclina, calore di trasformazione 1 cal/g). Il metodo DTA, adottato ai fini di questa determinazione, è stato attuato come segue: la pasta di C_3S è stata riscaldata a 1000°C, quindi raffreddata a 800°C e nuovamente riscaldata a 20°C/min, fino a 1000°C. Il primo riscaldamento a 1000°C elimina i picchi non reversibili che si possono presentare tra 900°C e 1000°C. La figura 6 mostra un picco di transizione endotermica per C_3S .

E' stata realizzata una curva di taratura per la quantità di C_3S in una miscela mescolando $\alpha-Al_2O_3$ calcinato con quantità note di C_3S e determinando l'area endotermica. Ne è risultata una linea retta (fig. 7).

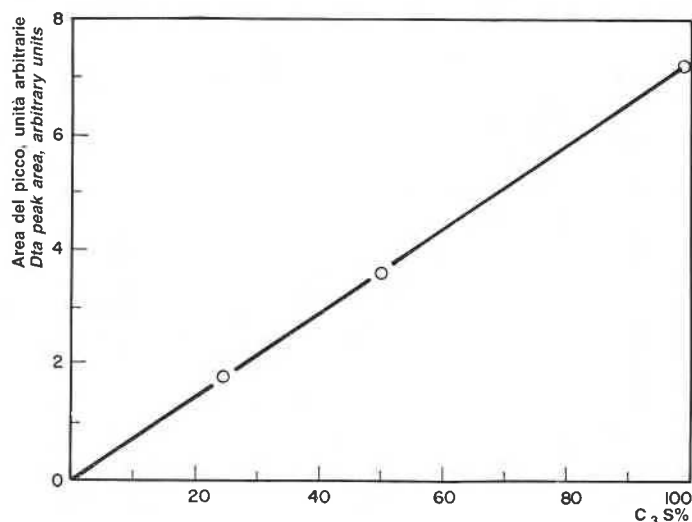
La figura 8 mostra la quantità di C_3S idratato in tempi diversi in miscele contenenti lo 0%, 5% e 15% di $CaCO_3$. In tutti i tempi si è verificata maggiore idratazione nelle paste contenenti $CaCO_3$. Dopo un giorno i valori relativi al grado di idratazione con lo 0%, 5% e 15% di $CaCO_3$ sono del 23%, 28% e 36% rispettivamente; i valori corrispondenti a 28 giorni sono il 65%, 68% e 74% rispettivamente (basati sul C_3S). Il notevole effetto accelerante del $CaCO_3$ è manifesto dopo un giorno. Il grado di idratazione del C_3S puro può

terminated by vacuum drying and thermal treatment at 100°C. According to the literature [17, 19, 24] the non-evaporable water content values for C_3S hydrated for 28 days vary between 13% and 17%. It is concluded, therefore, that the addition of $CaCO_3$ results in accelerated hydration of C_3S (fig. 5).

Rate of hydration can be followed by determining the amount of C_3S remaining unhydrated at different times. Generally, the QXRD method is adopted for this purpose. Ramachandran [25] has shown that C_3S can be estimated by determining the area of the endothermal peak that occurs at about 915°C (Triclinic $\rightleftharpoons$ Monoclinic Transition, heat of transformation, 1 cal/g). The DTA method, which was adopted for this determination, was carried out as follows: C_3S paste was heated to 1000°C, then cooled to 800°C, and reheated at 20°C/min up to 1000°C. The first heating to 1000°C eliminates non-reversible peaks that may occur between 900°C and 1000°C. Figure 6 shows an endothermal transition peak for C_3S .

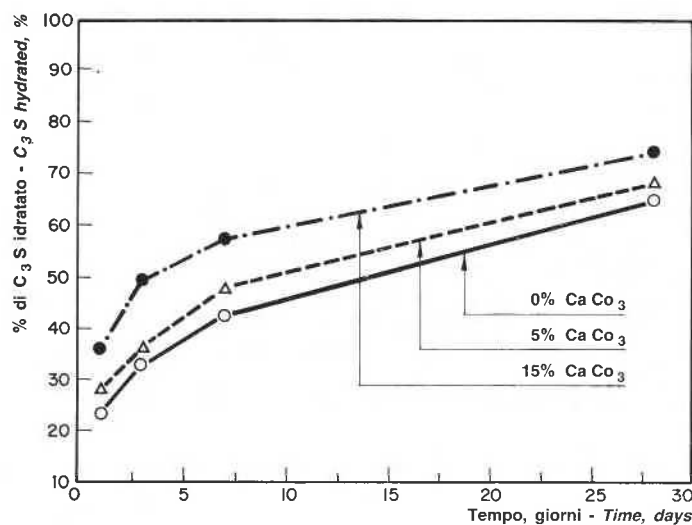
A calibration curve for the amount of C_3S in a mixture was carried out by mixing calcined $\alpha-Al_2O_3$ with known amounts of C_3S and determining the endothermal area. It resulted in a straight line (fig. 7).

Figure 8 shows the amount of C_3S hydrated at different times in mixtures containing 0, 5 and 15% $CaCO_3$. At all times more hydration has occurred in pastes containing $CaCO_3$. At one day values for degree of hydration with 0, 5 and 15% $CaCO_3$ are 23, 28 and 36%, respectively; the corresponding values at 28 days are 65, 68 and 74%, respectively (based on C_3S). The substantial accelerating effect of $CaCO_3$ is evident at one day. The degree of hydration of pure C_3S may vary



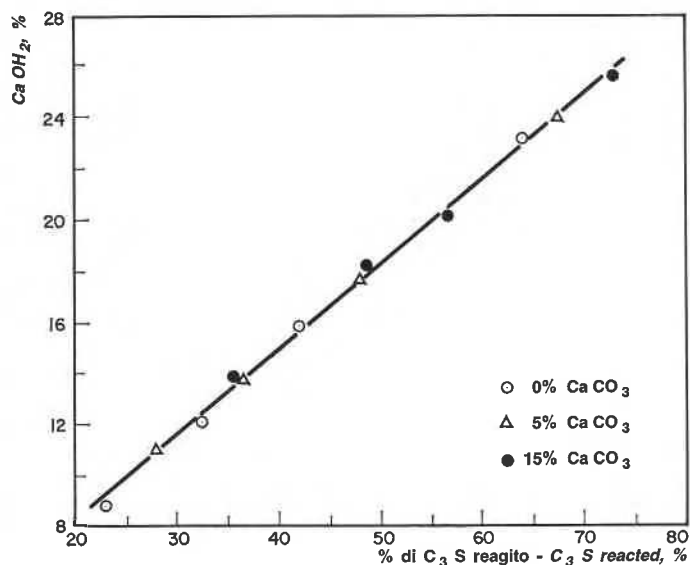
7 - Curva di taratura per la valutazione del C_3S non idratato mediante area del picco DTA

7 - Calibration curve for the estimation of unhydrated C_3S by DTA peak area



8 - Quantità di idratazione del C_3S contenente $CaCO_3$

8 - Amount of hydration of C_3S containing $CaCO_3$



9 - Confronto tra la quantità di idratazione del C_3S determinata mediante formazione di $Ca(OH)_2$ e quantità di C_3S entrata in reazione

9 - Comparison of the amount of hydration of C_3S determined by $Ca(OH)_2$ formation with the amount of reacted C_3S

10 - Confronto tra la quantità di idratazione del C_3S determinata mediante contenuto d'acqua non evaporabile e quantità di C_3S entrata in reazione

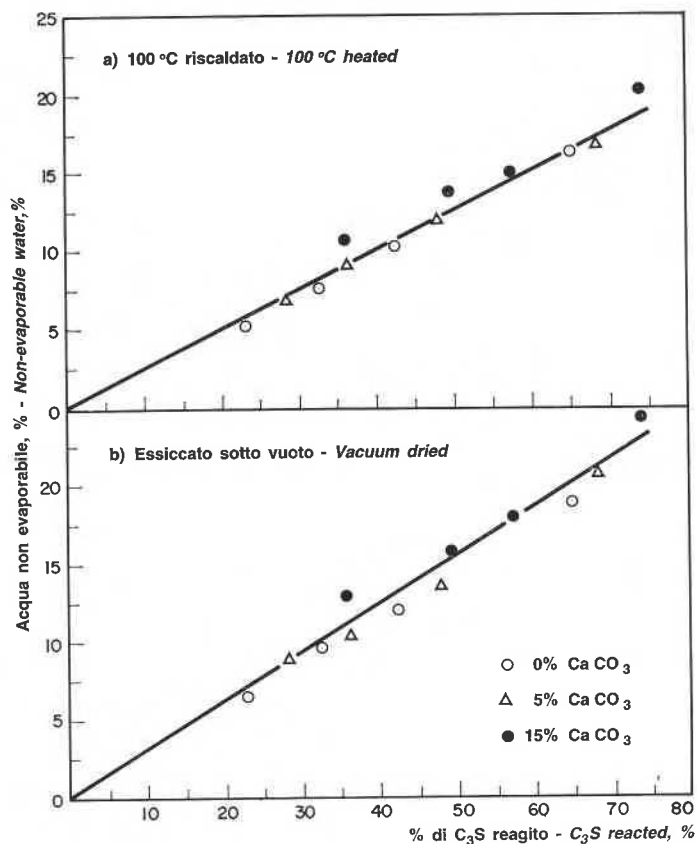
10 - Comparison of the amount of hydration of C_3S determined by non-evaporable water content with the amount of reacted C_3S

variare tra il 55% e il 90% a 28 giorni, secondo la superficie specifica, la stima del metodo di determinazione adottato e le condizioni di stagionatura [16-21, 23, 24, 26-33]. Questi risultati mostrano andamenti analoghi a quelli basati sulle determinazioni del tenore d'acqua non evaporabile e $Ca(OH)_2$.

In presenza di certi additivi come il $CaCl_2$, cambia il rapporto C/S del prodotto C-S-H di modo che il grado di idratazione, basato o sul $Ca(OH)_2$ o sul tenore d'acqua non evaporabile, può non manifestare una buona correlazione con la velocità di idratazione del C_3S [34]. Un grafico della percentuale di C_3S entrato in reazione rispetto al contenuto di $Ca(OH)_2$ indica una relazione lineare (fig. 9). La linea può non passare dall'origine, dato che il rapporto C/S del prodotto C-S-H nei primi stadi di idratazione è diverso da quello degli stadi successivi.

E' manifesta una certa correlazione anche nel rapporto tra percentuale di C_3S entrato in reazione e contenuto in acqua non evaporabile per entrambi i metodi di essiccamento (fig. 10). Questi risultati indicano che in presenza di $CaCO_3$, è possibile che il rapporto C/S del prodotto C-S-H non sia influenzato in misura notevole, specialmente dopo che l'idratazione è proceduta oltre il 25%.

La figura 11 presenta curve calorimetriche di conduzione della velocità di sviluppo del calore per il C_3S



between 55 and 90% at 28 days, depending on surface area, on the estimation method adopted, and on curing conditions [16-21, 23, 24, 26-33]. These results show trends similar to those based on $Ca(OH)_2$ and non-evaporable water content determinations.

In the presence of certain admixtures such as $CaCl_2$, the C/S ratio of the C-S-H product changes so that the degree of hydration, based on either $Ca(OH)_2$ or non-evaporable water content, may not show a good correlation with rate of hydration of C_3S [34]. A plot of percentage of reacted C_3S versus $Ca(OH)_2$ content indicates a linear relation (fig. 9). The line may not pass through the origin because the C/S ratio of the C-S-H product at earlier periods of hydration is different from that at later periods.

Some correlation is also evident in the plot of percentage of reacted C_3S versus non-evaporable water content for both methods of drying (fig. 10). These results indicate that in the presence of $CaCO_3$ the C/S ratio of the C-S-H product may not be significantly affected, especially after hydration has proceeded beyond about 25%.

Figure 11 presents conduction calorimetric curves for the rate of heat development for C_3S during a hydra-

durante un periodo di idratazione fino a 24 h in presenza di 0%, 5%, 10% e 15% di CaCO_3 . L'avvio del periodo di accelerazione, che rappresenta l'idratazione del C_3S , non sembra venga influenzato dal CaCO_3 . Invece l'ampiezza del picco è influenzata in quanto aumenta l'intensità aumentando la quantità del CaCO_3 aggiunto. La figura 12 indica il calore complessivo sviluppato dalle miscele. Per tutti i tempi fino a 24 h il calore complessivo sviluppato decresce nella seguente maniera: $\text{C}_3\text{S} - 15\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 10\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 5\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 0\% \text{CaCO}_3$. Se ne può concludere che il CaCO_3 accelera l'idratazione del C_3S , con un'azione tipica del CaCl_2 , per quanto non sembra che il CaCO_3 riduca il periodo di induzione. Allo scopo di eliminare l'effetto diluente del CaCO_3 , gli effetti del calore sono stati ricalcolati sulla base del C_3S (figg. 13 e 14). Questi risultati mostrano i chiari effetti dell'accelerazione quando al C_3S viene aggiunto del CaCO_3 . Ciò è significativo, in particolar modo durante le prime 8 ore.

Determinazione del rapporto CaO/SiO_2 e densità della fase C-S-H degli impasti di C_3S

I rapporti C/S della fase C-S-H negli impasti C_3S formati in momenti diversi sono stati calcolati come segue: utilizzando una quantità nota di pasta essiccata sotto vuoto (m_1), mediante TGA sono state determinate la percentuale di peso calcinato (m_2) e la percentuale di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (m_3). La percentuale di C_3S non idratato residuo nell'impasto è stata determinata (m_4) mediante DTA.

Quantità originale di C_3S utilizzata per l'idratazione = $m_1 \times m_2$ (1)

Quantità di C_3S non idratato in questa pasta = $m_1 \times m_4$ (2)

Quantità di C_3S consumato nella reazione di idratazione: $m_1 \times m_2 - m_1 \times m_4 = m_1 (m_2 - m_4)$ (3)

Quantità del CH nella pasta = $m_1 \times m_3$ (4)

La quantità totale di CaO da C_3S consumata nella formazione di CH e C-S-H è

$$m_1 (m_2 - m_4) \frac{3M_{\text{CaO}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \quad (5)$$

dove M_{CaO} e $M_{\text{C}_3\text{S}}$ sono i pesi molecolari di CaO e C_3S rispettivamente.

La quantità di CaO in CH nell'impasto è

$$m_1 m_3 \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CH}}} \quad (6)$$

dove M_{CH} è il peso molecolare di $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Pertanto, la quantità di CaO nella fase C-S-H è:

$$\begin{aligned} m_1 (m_2 - m_4) \frac{3M_{\text{CaO}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - m_1 m_3 \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CH}}} = \\ = m_1 M_{\text{CaO}} \left[\frac{3(m_2 - m_4)}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - \frac{m_3}{M_{\text{CH}}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

tion period of up to 24 h in the presence of 0, 5, 10 and 15% CaCO_3 . The onset of the accelerating period, representing hydration of C_3S , does not seem to be affected by CaCO_3 . The amplitude of the peak is, however, affected, the intensity increasing as the amount of added CaCO_3 is increased. Figure 12 gives the total heat developed by the mixes. At all times up to 24 h the total heat development decreases in the following manner: $\text{C}_3\text{S} - 15\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 10\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 5\% \text{CaCO}_3 > \text{C}_3\text{S} - 0\% \text{CaCO}_3$. It may be concluded that CaCO_3 accelerates hydration of C_3S , typical of the action of CaCl_2 , although CaCO_3 does not seem to decrease the induction period. In order to eliminate the dilution effect of CaCO_3 , heat effects were re-calculated on the basis of C_3S (figs. 13 and 14). These results show the distinct effects of acceleration when CaCO_3 is added to C_3S . It is significant, particularly during the first 8 h.

Determination of CaO/SiO_2 ratio and density of C-S-H phase of C_3S pastes

The C/S ratios of the C-S-H phase in C_3S pastes formed at different times were calculated as follows: Using a known amount of vacuum-dried paste (m_1), the percentage of ignited weight (m_2) and percentage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (m_3) were determined by TGA. The percentage of unhydrated C_3S remaining in the paste was determined (m_4) by DTA.

Original amount of C_3S used for hydration = $m_1 \times m_2$ (1)

Amount of unhydrated C_3S in this paste = $m_1 \times m_4$ (2)

Amount of C_3S consumed in the hydration reaction is $m_1 \times m_2 - m_1 \times m_4 = m_1 (m_2 - m_4)$ (3)

Amount of CH in the paste = $m_1 \times m_3$ (4)

The total amount of CaO from C_3S consumed in the formation of CH and C-S-H is

$$m_1 (m_2 - m_4) \frac{3M_{\text{CaO}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \quad (5)$$

where M_{CaO} and $M_{\text{C}_3\text{S}}$ are the molecular weights of CaO and C_3S , respectively.

The amount of CaO in CH in the paste is

$$m_1 m_3 \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CH}}} \quad (6)$$

where M_{CH} is the molecular weight of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

The amount of CaO in the C-S-H phase, therefore, is:

$$\begin{aligned} m_1 (m_2 - m_4) \frac{3M_{\text{CaO}}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - m_1 m_3 \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CH}}} = \\ = m_1 M_{\text{CaO}} \left[\frac{3(m_2 - m_4)}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - \frac{m_3}{M_{\text{CH}}} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

La quantità di SiO_2 nella fase C-S-H è

$$m_1 (m_2 - m_4) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \quad (8)$$

dove M_{SiO_2} è il peso molecolare di SiO_2 .

Il rapporto molare di CaO/SiO_2 nella fase C-S-H è

$$\frac{m_1 M_{\text{CaO}} \left[\frac{3 (m_2 - m_4)}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - \frac{m_3}{M_{\text{CH}}} \right] / M_{\text{CaO}}}{m_1 (m_2 - m_4) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} / M_{\text{SiO}_2}} \quad (9)$$

e può essere semplificato come segue:

$$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3 - \frac{m_3 M_{\text{C}_3\text{S}}}{M_{\text{CH}} (m_2 - m_4)}$$

e ulteriormente semplificato in:

$$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3 - 3,082 \frac{m_3}{m_2 - m_4} \quad (10)$$

Per i valori riportati nella fig. 15 è stato tenuto conto di una piccola quantità di carbonatazione in alcuni degli impasti, ma tale quantità non è stata compresa nell'equazione di cui sopra. Calcoli analoghi sono stati fatti per miscele con CaCO_3 aggiunto. Per la determinazione del CaCO_3 è stato adottato il TGA.

I rapporti C/S del prodotto C-S-H sono indicati come funzione del tempo nella fig. 15. Il rapporto aumenta nel periodo che intercorre tra 1 e 7 giorni, per poi rimanere praticamente costante. Esistono indizi secondo i quali l'impasto contenente CaCO_3 ha un rapporto CaO/SiO_2 leggermente superiore a quello completamente privo. Una parte della spiegazione sta nel fatto che una certa quantità di CaCO_3 è incorporata nella fase C-S-H. Dopo 28 giorni il rapporto C/S della fase C-S-H per l'impasto di C_3S contenente lo 0% di CaCO_3 è pari all'1,86%, rispetto all'1,92% dell'impasto contenente il 15% di CaCO_3 . I valori citati nella letteratura relativi all'impasto di C_3S idratato per 28 giorni oscillano tra 1,4 e 2,0 [17-21, 24, 28, 29, 33, 35-38]. Essi dipendono dal rapporto acqua/solido e dal metodo di determinazione.

L'adozione di rapporti acqua/solido più bassi tende a dare rapporti C/S più alti. Il metodo per estrazione chimica dà valori inferiori a quelli ottenuti con procedure termiche. Per paste preparate con un rapporto acqua/solido pari a 0,45, Locher [17] ha ottenuto un rapporto C/S di circa 1,5-1,6 con il metodo dell'estrazione chimica e uno di circa 2,0 con il metodo termogravimetrico. E' possibile che il metodo chimico possa estrarre del CH legato dalla fase C-S-H; d'altro canto, nel misurare la perdita di acqua dal CH, il TGA misura l' H_2O ceduta dal C-S-H [39].

La figura 16 fornisce un grafico che mette in rapporto il grado di idratazione con il rapporto C/S per la fase C-S-H negli impasti formati con e senza CaCO_3 . Nella relazione si nota una leggera dispersione, indicativa di una leggera modifica nella natura intrinseca della fase C-S-H. La curva indica un leggero aumento del rappor-

The amount of SiO_2 in the C-S-H phase is

$$m_1 (m_2 - m_4) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} \quad (8)$$

where M_{SiO_2} is the molecular weight of SiO_2 .

Molar ratio of CaO/SiO_2 in the C-S-H phase is

$$\frac{m_1 M_{\text{CaO}} \left[\frac{3 (m_2 - m_4)}{M_{\text{C}_3\text{S}}} - \frac{m_3}{M_{\text{CH}}} \right] / M_{\text{CaO}}}{m_1 (m_2 - m_4) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{C}_3\text{S}}} / M_{\text{SiO}_2}} \quad (9)$$

This may be simplified as follows,

$$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3 - \frac{m_3 M_{\text{C}_3\text{S}}}{M_{\text{CH}} (m_2 - m_4)}$$

and further simplified to

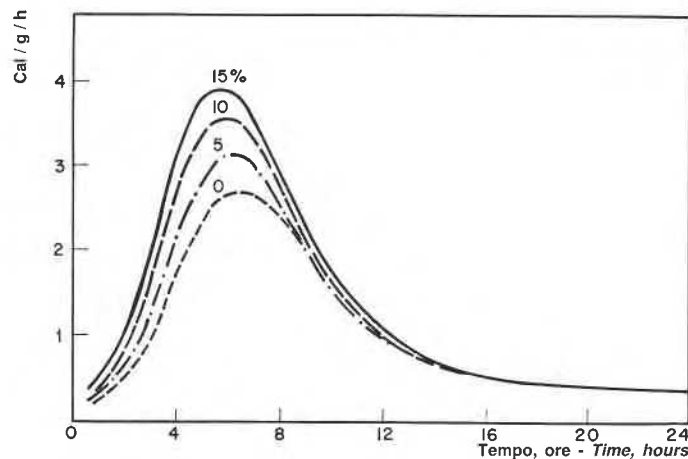
$$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3 - 3,082 \frac{m_3}{m_2 - m_4} \quad (10)$$

A small amount of carbonation in some of the pastes has been taken into account for the values reported in fig. 15, but is not included in the above equation. Similar calculations were carried out for mixtures containing added CaCO_3 . TGA was used for estimating CaCO_3 .

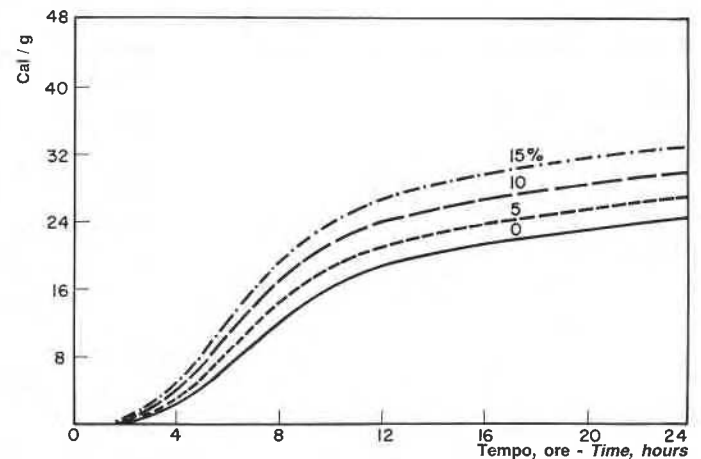
The C/S ratios of the C-S-H product are shown as a function of time in fig. 15. The ratio increases between one and 7 days, thereafter remaining practically constant. There is evidence that the paste containing CaCO_3 has a slightly higher CaO/SiO_2 ratio than that containing none. Part of the explanation lies in the fact that some CaCO_3 is incorporated into the C-S-H phase. At 28 days the C/S ratio of the C-S-H phase for C_3S paste containing 0% CaCO_3 is 1,86, compared to 1,92 for paste containing 15% CaCO_3 . Values quoted in the literature for C_3S paste hydrated for 28 days vary between 1,4 and 2,0 [17-21, 24, 28, 29, 33, 35-38]. They depend on the w/s ratio and on the method of determination.

The use of lower w/s ratios tends to give higher C/S ratios. The chemical extraction method yields lower values than those obtained by thermal procedures. For pastes prepared at a w/s ratio of 0,45, Locher [17] obtained a C/S ratio of about 1,5-1,6 with the chemical extraction method and one of about 2,0 with the thermogravimetric method. It is possible that the chemical method may extract some bound CH from the C-S-H phase. On the other hand, in measuring water loss from CH, TGA measures H_2O given out by C-S-H [39].

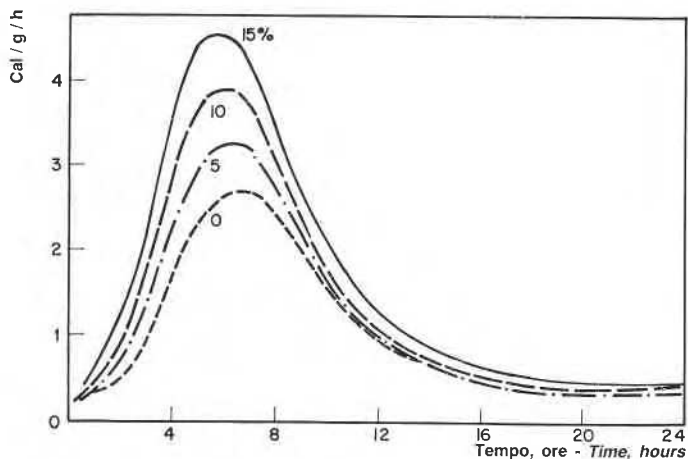
A plot of degree of hydration versus C/S ratio for the C-S-H phase in pastes formed with and without CaCO_3 is shown in fig. 16. A slight scatter is evident in the relation, indicative of a slight modification of the intrinsic nature of the C-S-H phase. The curve indicates a slight increase in the C/S ratio as hydration progres-



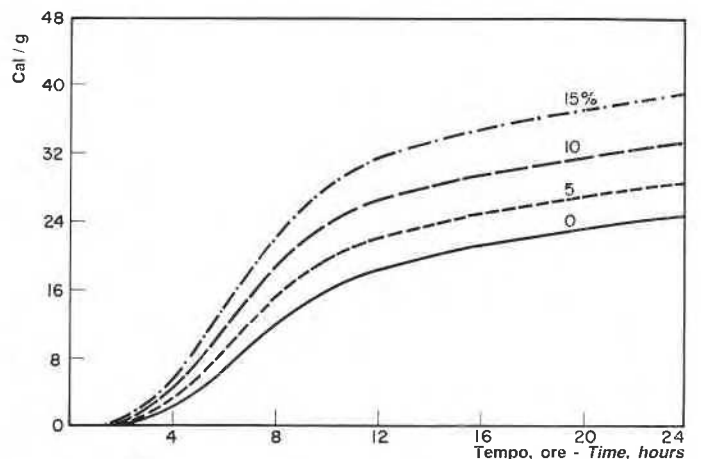
11



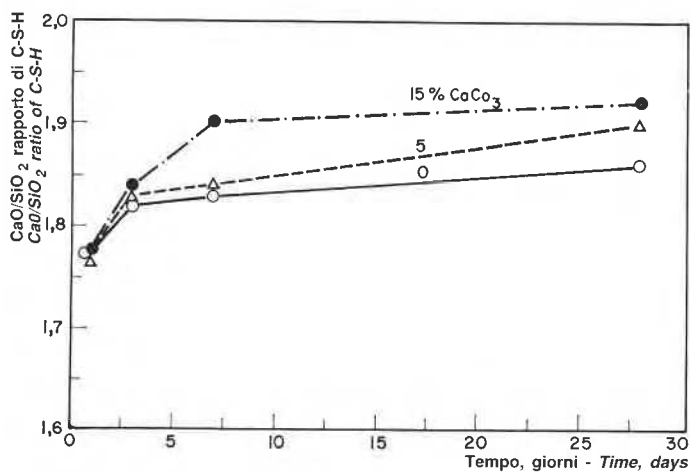
12



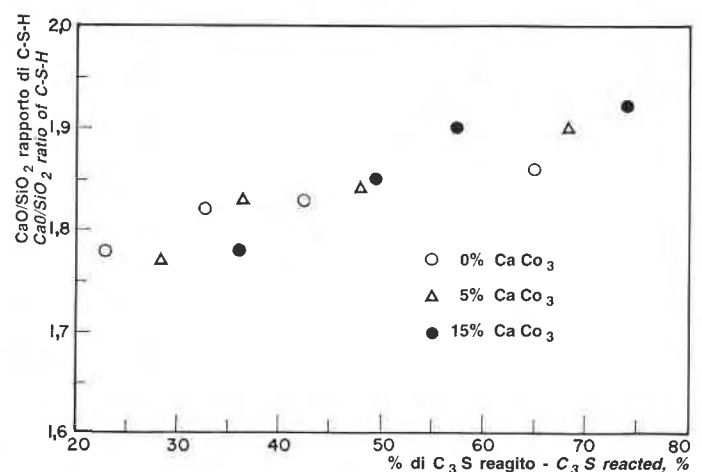
13



14



15



16

11 - Curve calorimetriche di conduzione del C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base $C_3S + CaCO_3$); 12 - Calore sviluppato nell'idratazione di C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base $C_3S + CaCO_3$); 13 - Curve calorimetriche di conduzione del C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base C_3S); 14 - Calore sviluppato nell'idratazione del C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base C_3S); 15 - Variazione del rapporto CaO/SiO_2 del C-S-H in impasti di C_3S contenenti $CaCO_3$; 16 - Rapporto CaO/SiO_2 del C-S-H rispetto al grado di idratazione negli impasti di C_3S contenenti $CaCO_3$

11 - Conduction calorimetric curves of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ ($C_3S + CaCO_3$ basis); 12 - Heat developed in the hydration of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ ($C_3S + CaCO_3$ basis); 13 - Conduction calorimetric curves of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ (C_3S basis); 14 - Heat developed in the hydration of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ (C_3S basis); 15 - Variation of CaO/SiO_2 ratio of C-S-H in C_3S pastes containing $CaCO_3$; 16 - CaO/SiO_2 ratio of C-S-H versus degree of hydration in C_3S pastes containing $CaCO_3$

CaCO ₃ (%)	A/S W/S	Densità di C-S-H (g/ml), giorni Density of C-S-H (g/ml), days			
		1	3	7	28
0	0,4	1,96	2,07	2,08	2,12
5	0,4	2,02	2,08	2,09	2,16
15	0,4	2,05	2,09	2,14	2,14

to C/S col progredire dell'idratazione (fig. 15), parzialmente dovuto all'incorporazione del CaCO₃ nella fase C-S-H. Questo andamento è stato osservato anche da Glasser et al. [36] e da Kondo [40] per gli impasti puri di C₃S.

La densità assoluta del C-S-H negli impasti di C₃S idratato per 1, 3, 7 e 28 giorni è indicata nella Tabella I. I calcoli tengono conto della quantità di CH, C₃S non idratato e CaCO₃. In linea generale la densità aumenta col progredire dell'idratazione, mentre i campioni che contengono CaCO₃ manifestano valori di densità leggermente superiori. Nella letteratura, i valori di densità per gli impasti di C₃S contenenti C-S-H e CH sono indicati come variabili perché dipendono dal metodo di determinazione, dal metodo di essiccazione, dalla porosità e dal grado di idratazione. Per l'impasto di C₃S (acqua/solido = 0,5) idratato per 5 anni, Feldman [41] ha ottenuto un valore tra 2,25 e 2,45 g/ml che dipendeva dalla correzione per il CH e gli spazi interreticolari. Tutti i campioni erano stati essiccati all'11% di U.R. Nella Tabella I i valori variano da 2,12 a 2,16. Questi non possono essere confrontati direttamente con le cifre fornite da Feldman, perché i campioni non erano stati idratati completamente, erano stati essiccati secondo metodi diversi ed erano stati preparati con diverso rapporto acqua/solido. Alla fase C-S-H essiccata sotto vuoto formata negli impasti [42] viene attribuito un valore di circa 2,1. Un tracciato del grado di idratazione rispetto alla densità assoluta di C-S-H mostra una certa dispersione. Un confronto tra le densità di paste con e senza CaCO₃ a un particolare grado di idratazione rivela delle differenze che lasciano intuire differenze nelle proprietà intrinseche.

Stato del CaCO₃

E' stato dimostrato che nell'idratazione del C₃A il carbonato di calcio reagisce formando un carboalluminato complesso. Analogamente, il CaCl₂ forma un cloroalluminato complesso con il C₃A. Pur essendo stato supposto che il CaCl₂ sia inerte rispetto al C₃S che si idrata, sia Ramachandran [43] che Richartz [44] hanno confermato che il cloruro di calcio è strettamente legato come complesso con la pasta di C₃S. Sono stati perciò condotti esperimenti per studiare se il CaCO₃ è pure combinato con la pasta di C₃S come complesso.

TABELLA I

Densità del C-S-H in impasti di C₃S contenenti diverse quantità di CaCO₃

TABLE I

Density of C-S-H in C₃S pastes containing different amounts of CaCO₃

ses (fig. 15), partly due to incorporation of CaCO₃ into the C-S-H phase. This trend was also observed by Glasser et al. [36] and by Kondo [40] for pure C₃S pastes.

The absolute density of C-S-H in C₃S pastes hydrated for 1, 3, 7 and 28 days is shown in Table I. The calculations take into account the amount of CH, unhydrated C₃S, and CaCO₃. Generally, density increases as hydration progresses, samples containing CaCO₃ showing slightly higher density values. In the literature, density values for C₃S pastes containing C-S-H and CH are reported to vary because they depend on the method of determination, drying method, porosity, and degree of hydration. For C₃S paste (w/s = 0,5) hydrated for 5 years Feldman [41] obtained a value between 2,25 and 2,45 g/ml that depended on correction for CH and interlayer spaces. The samples were all dried to 11% RH. In Table I the values lie between 2,12 and 2,16. These cannot be compared directly with Feldman's figures because the samples were not completely hydrated, were dried differently, and were prepared at a different w/s ratio. A value of about 2,1 is assigned for the vacuum-dried C-S-H phase formed in pastes [42]. A plot of the degree of hydration versus absolute density of C-S-H shows some scatter. Comparison of density at any particular degree of hydration for pastes with and without CaCO₃ shows differences, suggesting differences in the intrinsic properties.

State of CaCO₃

It has been shown that in the hydration of C₃A calcium carbonate reacts with it to form a carboaluminate complex. Similarly, CaCl₂ forms a chloroaluminate complex with C₃A. Although it is assumed that CaCl₂ is inert with respect to hydrating C₃S, both Ramachandran [43] and Richartz [44] have confirmed that the calcium chloride is bound strongly as a complex with the C₃S paste. Experiments were therefore carried out to investigate whether CaCO₃ is also bound to the C₃S paste as a complex.

N.	Campione - Sample	Quantità di CaCO_3 Amount of CaCO_3 (%)
1	C_3S (85%) + CaCO_3 (15%) non idratato - <i>unhydrated</i>	15,0 (TGA)
2	C_3S preidratato per 28 giorni - <i>prehydrated for 28 days</i> (85%) + CaCO_3 (15%)	14,9 (TGA)
3	C_3S (85%) + CaCO_3 (15%) idratato per 28 giorni - <i>hydrated for 28 days</i>	12,6 (TGA)
4	Campione 3 riscaldato a 525°C - <i>Sample 3 heated to 525°C</i>	12,4 (chimico - <i>chemical</i>)

Nell'analisi termogravimetrica del sistema $\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ si è rilevato che il picco dovuto al CaCO_3 calava col procedere dell'idratazione. Ciò indicava che una certa quantità di CaCO_3 veniva consumata durante la reazione di idratazione (fig. 17). Nelle miscele $\text{C}_3\text{S} - \text{CaCO}_3$ contenenti il 15% di CaCO_3 e il 5% di CaCO_3 , le quantità di CaCO_3 che reagivano con il C_3S di idratazione erano del 2,38% e 1,34% rispettivamente. Dopo tre giorni di idratazione il consumo di CaCO_3 era assai ridotto. Si è ritenuto possibile che il CaCO_3 reagisse con la pasta di C_3S durante il riscaldamento nell'apparecchio TGA. Per verificare questa supposizione, il 15% di CaCO_3 è stato aggiunto al C_3S preidratato (28 giorni) e si è eseguita la TGA. I risultati rivelano che il CaCO_3 rimane in uno stato libero (Tabella II).

Il metodo chimico è stato applicato anche per la valutazione della CO_2 e quindi per determinare la quantità di CaCO_3 libero nella miscela. Il metodo dovrebbe indicare tutto il CaCO_3 presente nell'impasto. Quando la pasta stagionata per 28 giorni è stata riscaldata a 525°C e analizzata per determinare la quantità di CaCO_3 , questa era diminuita dal 15% al 12,4%, lasciando intuire che circa il 2,5% di esso (quello combinato con la fase C-S-H) viene liberato a 525°C o meno (Tabella II). Questi risultati avranno delle implicazioni in termini di effetto accelerante del CaCO_3 sul C_3S e anche nella determinazione della quantità ottimale di CaCO_3 occorrente per sostituire (in tutto o in parte) il gesso nel cemento.

Microstruttura

Le proprietà microstrutturali del C_3S idratato in presenza di CaCO_3 sono state studiate controllando la struttura dei pori e mediante l'esame morfologico. Sia la porosità che la densità diminuiscono con l'aumentare del tempo di idratazione (fig. 18). Durante l'idratazione di C_3S si formano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H che hanno densità inferiori al C_3S e quindi occupano maggiore volume. Essi occupano gli spazi dei pori e diminuiscono la porosità totale col progredire dell'idratazione. La

TABELLA II

Quantità di CaCO_3 libera nel sistema $\text{C}_3\text{S}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$

TABLE II

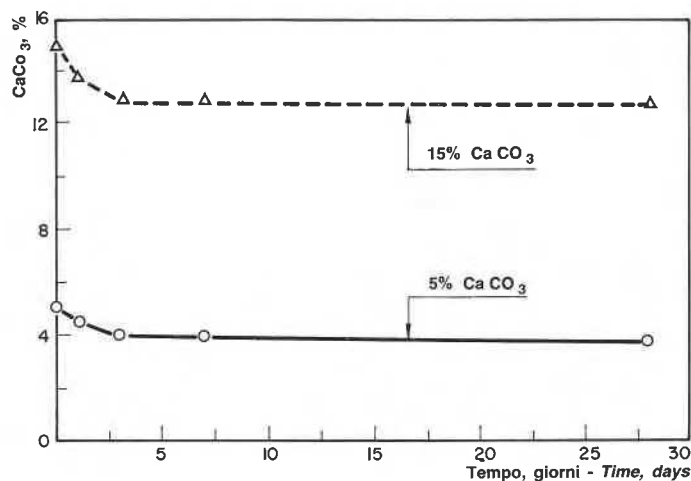
Amount of free CaCO_3 in the $\text{C}_3\text{S}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system

In the thermogravimetric analysis of $\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system it was found that the peak due to CaCO_3 diminished as hydration proceeded. This indicated that some CaCO_3 was consumed during the hydration reaction (fig. 17). In the $\text{C}_3\text{S} - \text{CaCO}_3$ mixture containing 15% CaCO_3 and 5% CaCO_3 , the amounts of CaCO_3 reacting with the hydrating C_3S were 2,38 and 1,34%, respectively. There was little consumption of CaCO_3 after three days of hydration. It was thought possible that CaCO_3 reacted with the C_3S paste during heating in the TGA apparatus. To check this, 15% CaCO_3 was added to prehydrated C_3S (28 days) and TGA was carried out. The results show that CaCO_3 remains in a free state (Table II).

The chemical method was also applied to estimate CO_2 and thus to determine the amount of free CaCO_3 in the paste. It should indicate all the CaCO_3 present in the mixture. When the 28 day paste was heated to 525°C and analysed for CaCO_3 , the amount of CaCO_3 had decreased to 12,4% from 15%, suggesting that about 2,5% of it (that combined with the C-S-H phase) is released at or before 525°C (Table II). These results will have implications in terms of the accelerating effect of CaCO_3 on C_3S and also in the determination of the optimum amount of CaCO_3 needed to replace gypsum (wholly or partly) in cement.

Microstructure

The microstructural properties of C_3S hydrated in the presence of CaCO_3 were studied by monitoring the pore structure and by morphological examination. Both porosity and density decrease as time of hydration increases (fig. 18). During hydration of C_3S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H are formed; they have lesser densities than C_3S and hence occupy more volume. They occupy pore spaces and decrease the total porosity as hydration progresses. Rate of decrease is higher in the first 7 days,



17 - Quantità di CaCO_3 libera in impasti di C_3S idratati per diversi periodi in presenza di CaCO_3 (base $\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3$)

17 - Amount of free CaCO_3 in C_3S pastes hydrated for different periods in the presence of CaCO_3 ($\text{C}_3\text{S} + \text{CaCO}_3$ basis)

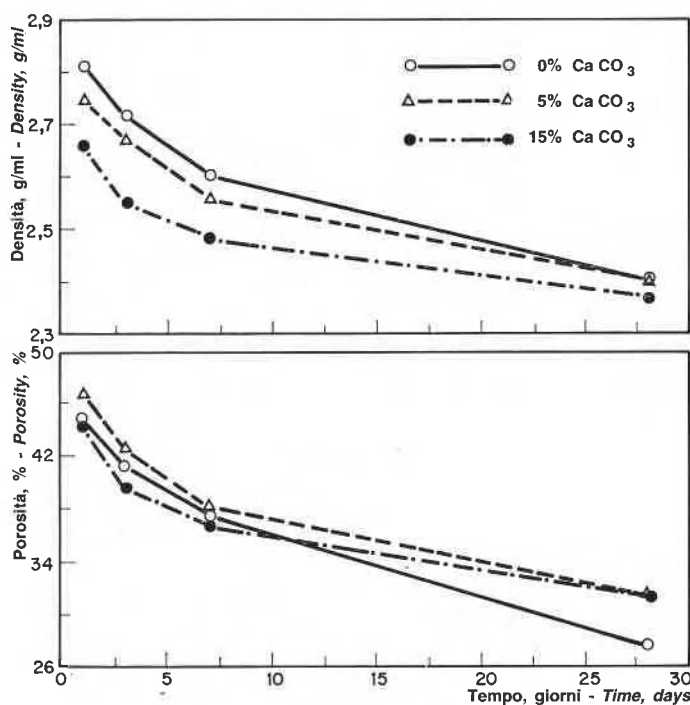
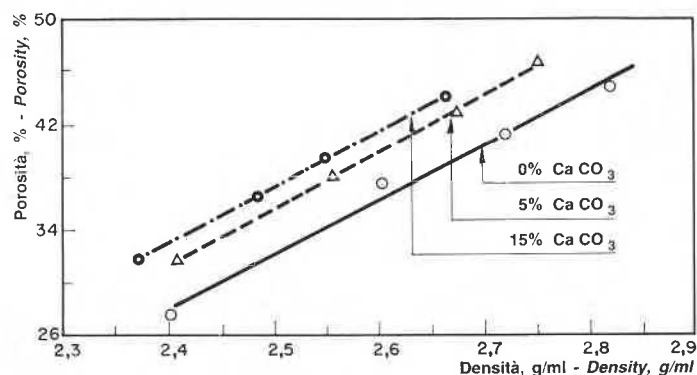
18 - Densità e porosità degli impasti di C_3S idratati per diversi periodi in presenza di CaCO_3

18 - Density and porosity of C_3S pastes hydrated for different periods in the presence of CaCO_3

velocità di decremento è più elevata nei primi 7 giorni, e ciò è legato alla maggiore velocità di idratazione in questo periodo (fig. 8). Le porosità minime in presenza del 15% di CaCO_3 nei primi stadi possono essere dovute a un più alto grado di idratazione (fig. 8).

A 28 giorni la pasta contenente lo 0% di CaCO_3 presenta porosità minima. Delle differenze di questi valori è responsabile una combinazione di fattori: grado di idratazione, quantità di CaCO_3 , tipo di C-S-H e sua densità e variazioni nel volume apparente dell'impasto. A 28 giorni tutti i campioni sono idratati nella stessa misura riferita al peso complessivo. La porosità minima dell'impasto contenente lo 0% di CaCO_3 può essere dovuta alla più elevata densità di prodotto C-S-H contenente CaCO_3 e probabilmente a variazioni nella struttura di C-S-H formato in presenza di CaCO_3 (fig. 17).

Che la proprietà intrinseca della pasta formata in presenza di CaCO_3 sia diversa da quella della pasta formata senza, lo si può dedurre dalle figg. 19 e 20. Agli



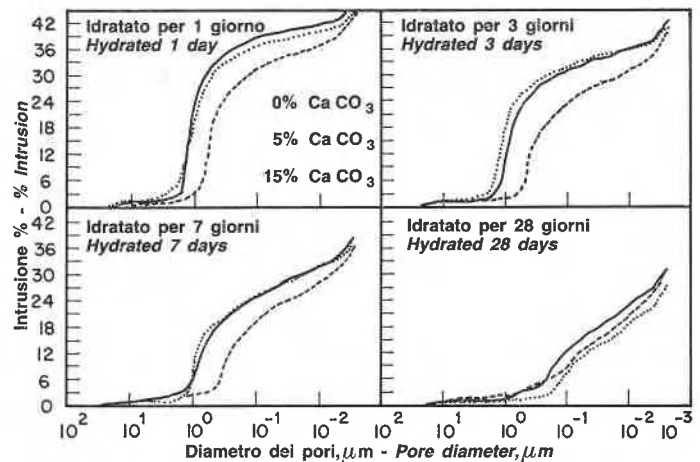
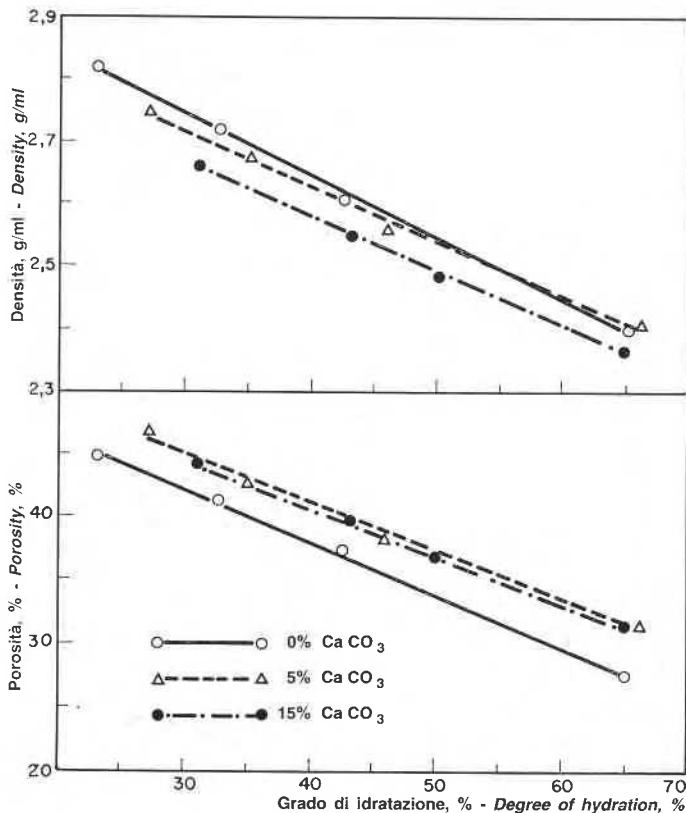
and this is related to a higher rate of hydration in this period (fig. 8). The lowest porosities in the presence of 15% CaCO_3 at earlier periods may be caused by a higher degree of hydration (fig. 8).

At 28 days the paste containing 0% CaCO_3 has the lowest porosity. A combination of factors is responsible for differences in these values: degree of hydration, amount of CaCO_3 , type of C-S-H and its density, and changes in the apparent volume of the paste. At 28 days all the samples are hydrated to the same extent on the basis of total weight. The lowest porosity of paste containing 0% CaCO_3 may be due to the higher density of the C-S-H product containing CaCO_3 and possibly to change in the structure of the C-S-H formed in the presence of CaCO_3 (fig. 17).

That the intrinsic property of paste formed in the presence of CaCO_3 is different from that of paste formed without it can be deduced from figs. 19 and 20. At the

19 - Porosità rispetto a densità assoluta di impasti di C_3S idratati con e senza CaCO_3

19 - Porosity versus absolute density of C_3S pastes hydrated with and without CaCO_3



21 - Curve granulometriche degli impasti di C_3S contenenti 0%, 5% e 15% di $CaCO_3$

21 - Pore size distribution curves of C_3S pastes containing 0, 5 and 15% $CaCO_3$

20 - Porosità e densità rispetto al grado di idratazione (% di C_3S entrata in reazione) negli impasti di C_3S contenenti $CaCO_3$ (base $C_3S + CaCO_3$)

20 - Density and porosity versus degree of hydration (C_3S reacted %) in C_3S pastes containing $CaCO_3$ ($C_3S + CaCO_3$ basis)

stessi valori di densità le porosità degli impasti sono diverse (fig. 19). Quando viene tracciato il diagramma del grado di idratazione in funzione della porosità o della densità, ne risultano due linee distinte (fig. 20). A qualsiasi grado particolare di idratazione il campione ottenuto allo 0% di $CaCO_3$ manifesta valori di porosità inferiori.

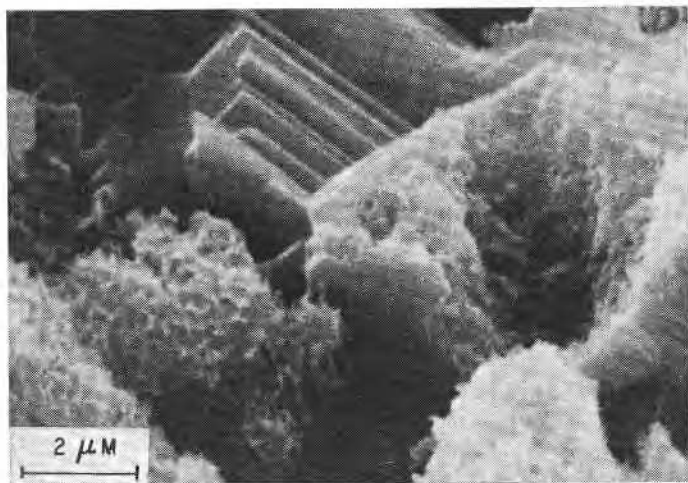
Le curve di distribuzione delle dimensioni dei pori per gli impasti idratati per 1, 3, 7 e 28 giorni sono presentate nella fig. 21. Fino a 7 giorni il campione contenente il 15% di $CaCO_3$ presenta una struttura con pori più fini. L'impasto contenente lo 0% di $CaCO_3$ presenta porosità totale che per oltre il 50% è superiore a $0,5 \mu m$ di dimensione dei pori; con il 15% di $CaCO_3$ è solo l'11%. A 7 giorni i campioni contenenti il 15% di $CaCO_3$ hanno subito idratazione in misura superiore agli altri e i pori si riempiono di prodotto a granulometria fine, densità ridotta e area di superficie superiore. Durante questo periodo il C-S-H formato in presenza di $CaCO_3$ contiene del $CaCO_3$ incorporato.

A 28 giorni di idratazione, la pasta con lo 0% di $CaCO_3$ contiene il 5,4% della porosità totale in dimensioni più grosse di $0,5 \mu m$, mentre il valore corrispondente con il 15% di $CaCO_3$ è pari a 9,5%. Il grado di idratazione basato sul peso totale è all'incirca uguale per tutti i campioni. Tra i 7 e i 28 giorni il C_3S con 0% di $CaCO_3$ si è idratato del 22%, mentre il C_3S con il 15% di $CaCO_3$ si è idratato del 14%. E' evidente che i pori si riempiono in misura maggiore negli impasti privi di

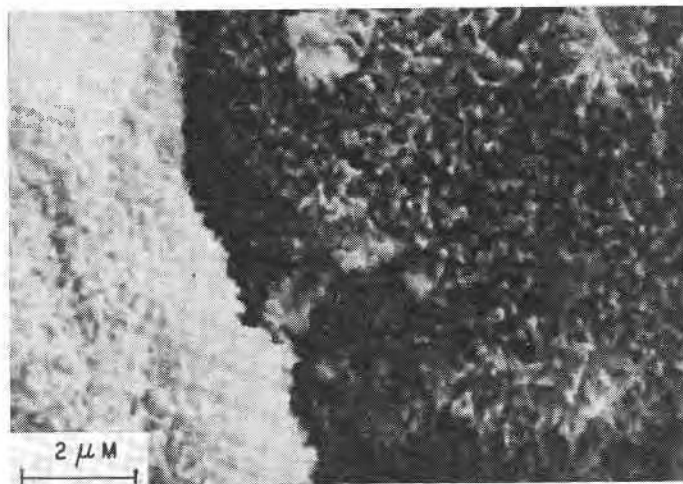
same density values the porosities of the pastes are different (fig. 19). When the degree of hydration is plotted against porosity or density, two distinct lines result (fig. 20). At any particular degree of hydration the sample obtained with 0% $CaCO_3$ shows lower porosity values.

Pore size distribution curves for pastes hydrated for 1, 3, 7 and 28 days are shown in fig. 21. For up to 7 days the sample containing 15% $CaCO_3$ exhibits a structure with more fine pores. The paste containing 0% $CaCO_3$ has 50% of its total porosity greater than $0,5 \mu m$ pore size; at 15% $CaCO_3$ it is only 11%. At 7 days the samples with 15% $CaCO_3$ have hydrated to a greater extent than the others and the pores are being filled with the low-density, higher surface area, fine-size product. In this period the C-S-H formed in the presence of $CaCO_3$ contains some incorporated $CaCO_3$.

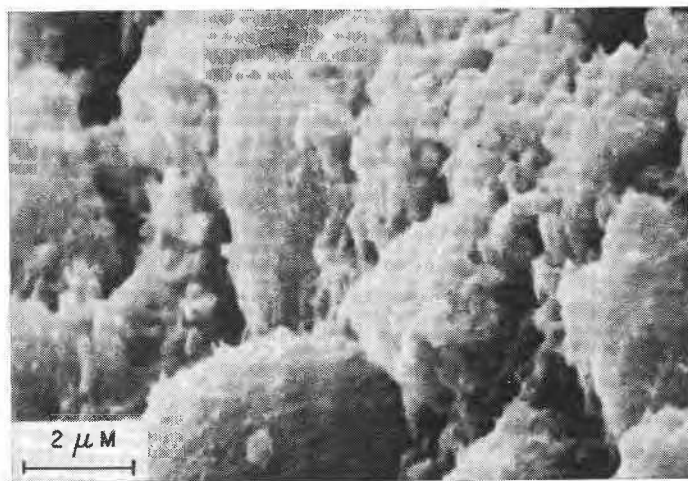
At 28 days of hydration, paste with 0% $CaCO_3$ contains 5,4% of the total porosity in sizes coarser than $0,5 \mu m$, the corresponding value for 15% $CaCO_3$ being 9,5%; the degree of hydration based on total weight is about the same for all samples. Between 7 and 28 days, C_3S with 0% $CaCO_3$ has hydrated by 22%, whereas C_3S with 15% $CaCO_3$ has hydrated by 14%. It is apparent that pores are filled to a greater extent in pastes containing no $CaCO_3$. There is a possibility that a smaller



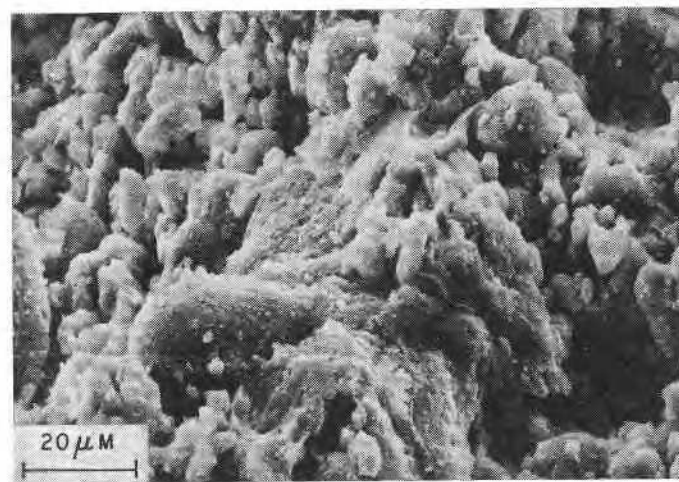
22-a)



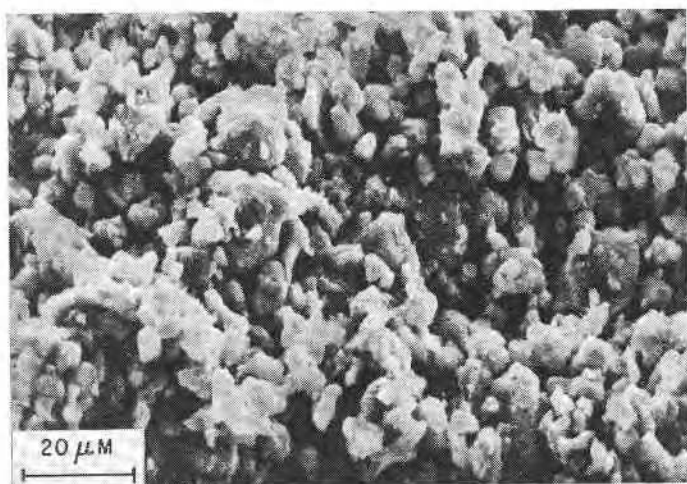
22-b)



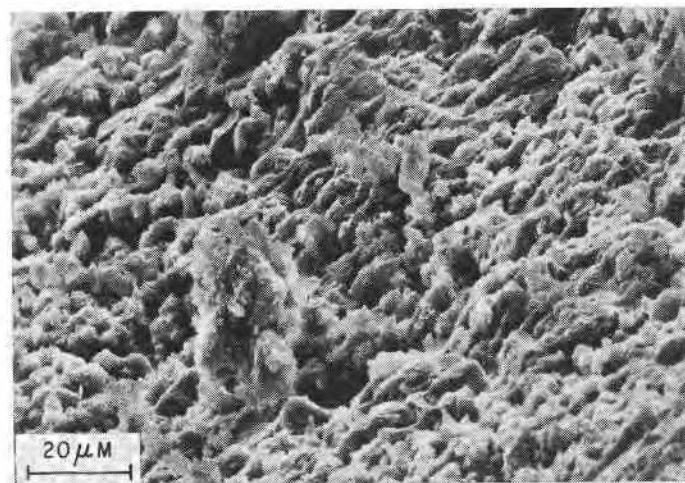
22-c)



22-d)



22-e)



22-f)

22 - Micrografie di impasti di C_3S idratati per 28 giorni con e senza $CaCO_3$: a) e d), 0% di $CaCO_3$; b) e e), 5% di $CaCO_3$; c) e f), 15% di $CaCO_3$

22 - Micrographs of C_3S pastes hydrated for 28 days with and without $CaCO_3$: a) and d), 0% $CaCO_3$; b) and e), 5% $CaCO_3$; c) and f), 15% $CaCO_3$

CaCO_3 . Esiste la possibilità che un minore grado di idratazione che si verifica in presenza di CaCO_3 nell'arco di 21 giorni possa dare luogo a un prodotto più cristallino, che possiede pori di diametro maggiore.

Le caratteristiche morfologiche generali di alcuni dei campioni idratati a 28 giorni sono illustrate nella fig. 22(a-f). Queste micrografie non rivelano la struttura dei pori e in particolare dei pori di piccolissime dimensioni. Ogni campione viene esaminato in due ingrandimenti. Quello privo di CaCO_3 rivela lamine esagonali parallele di Ca(OH)_2 e particelle fibrose (fig. 22a) che appaiono di dimensioni diverse (fig. 22d). Il campione contenente il 5% di CaCO_3 contiene anche fibre, ma le particelle sono più piccole (figg. 22b ed e). Il campione contenente il 15% di CaCO_3 non manifesta caratteristiche fibrose e mostra presenza occasionale di lamine esagonali. Una netta differenza tra questo e l'altro campione è che la sua superficie appare consolidata e uniforme, formata come un reticolo intercollegato (figg. 22c e f).

Proprietà meccaniche

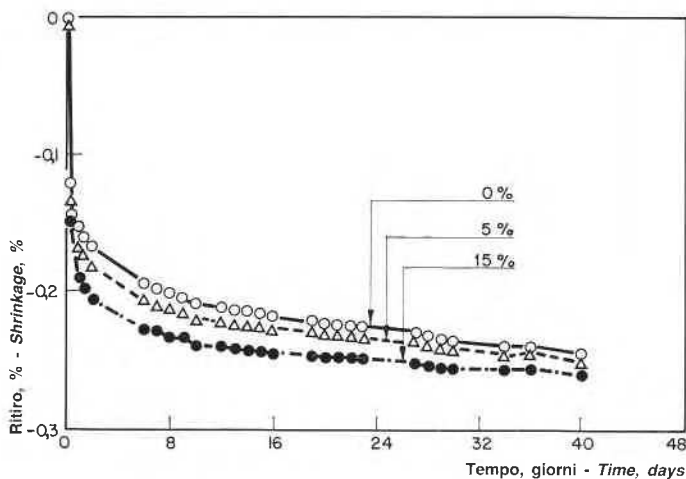
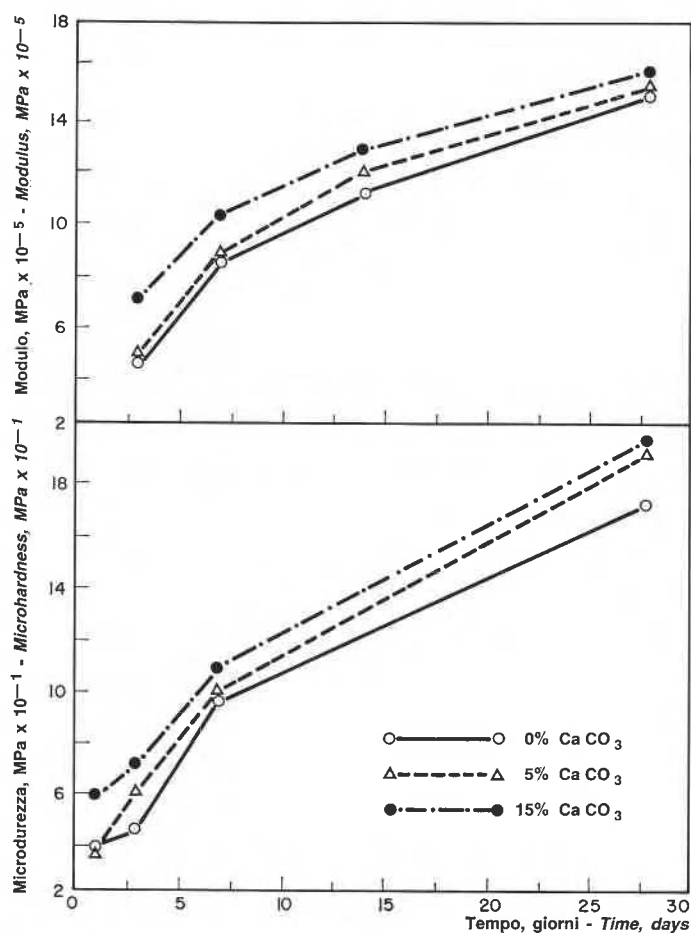
La figura 23 illustra l'influenza del tempo di stagionatura sullo sviluppo della microdurezza e del modulo di Young. Questi cambiamenti rivelano andamenti ana-

amount of hydration occurring in the presence of CaCO_3 over the 21 day period may promote a more crystalline product that results in pores of larger diameter.

The general morphological features of some of the samples hydrated to 28 days are shown in fig. 22(a-f). These micrographs do not reveal the pore structure, especially that of pores of very small size. Each sample is examined at two magnifications. That containing no CaCO_3 shows parallel hexagonal plates of Ca(OH)_2 and fibrous particles (fig. 22a) that seem to be of various sizes (fig. 22d). The sample containing 5% CaCO_3 also contains fibres, but the particles are smaller (fig. 22b and e). The sample containing 15% CaCO_3 does not exhibit fibrous features and shows occasional evidence of hexagonal plates. A distinct difference between it and the other sample is that its surface seems to be consolidated and uniform, formed as an interconnected network (fig. 22c and f).

Mechanical properties

Figure 23 illustrates the influence of time of curing on the development of microhardness and Young's modulus. These changes show trends similar to those

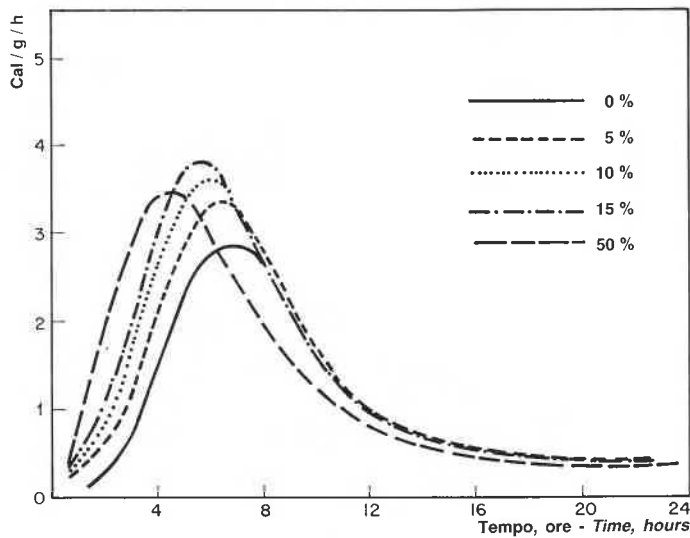


24 - Ritiro degli impasti di C_3S contenenti 0%, 5% e 15% di CaCO_3 stagionati per 28 giorni ed esposti al 48% di U.R.

24 - Shrinkage of C_3S pastes containing 0, 5 and 15% CaCO_3 cured for 28 days and exposed to 48% RH

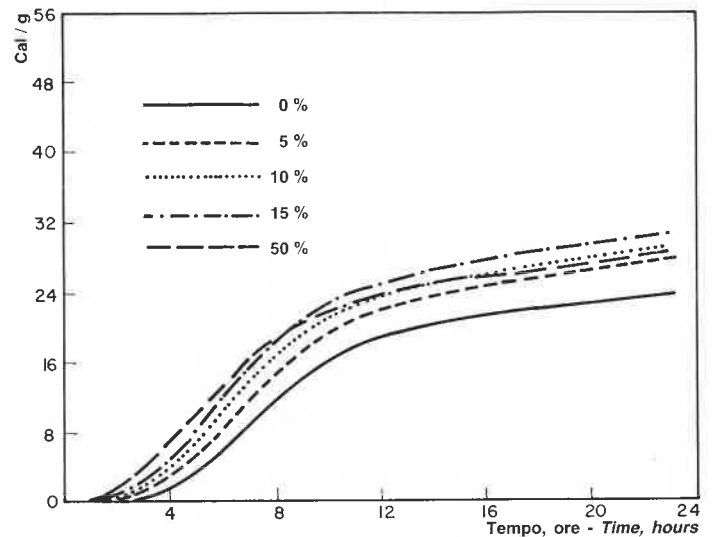
23 - Proprietà meccaniche dell'impasto di C_3S con e senza CaCO_3

23 - Mechanical properties of C_3S paste with and without CaCO_3



25 - Curve calorimetriche di conduzione del C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base $C_3S + CaCO_3$), rapporto acqua-solido = 0,7

25 - Conduction calorimetric curves of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ ($C_3S + CaCO_3$ basis), $w/s = 0,7$



26 - Calore sviluppato nell'idratazione di C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base $C_3S + CaCO_3$), rapporto acqua-solido = 0,7

26 - Heat developed in the hydration of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ ($C_3S + CaCO_3$ basis), $w/s = 0,7$

loghi a quello della resistenza alla compressione [45]. I valori sia della microdurezza che del modulo aumentano con il progredire dell'idratazione e la velocità è sensibilmente più alta nei primi sette giorni. Ciò doveva essere previsto dato che la velocità di idratazione aumenta col tempo. A ogni scadenza i valori dell'impasto contenente il 15% di $CaCO_3$ sono i più alti, con il seguente ordine: $C_3S - 15\% CaCO_3 > C_3S - 5\% CaCO_3 > C_3S - 0\% CaCO_3$. Alle scadenze più brevi gli aumenti possono essere attribuiti a un'accelerazione dell'idratazione del C_3S in presenza di $CaCO_3$. Sebbene a 28 giorni l'idratazione di campioni contenenti lo 0% o dal 5% al 15% di $CaCO_3$ (in base a $C_3S + CaCO_3$) sia la stessa, si ha circa il 2,5% di $CaCO_3$ combinato nell'impasto contenente il 15% di $CaCO_3$ aggiunto. Questi risultati indicano che il $CaCO_3$ può conferire resistenza contribuendo al legame delle particelle C-S-H. La micrografia mostra che la struttura dell'impasto è ben consolidata, con una struttura reticolare (fig. 22f). Nelle malte e nel calcestruzzo è noto che l'aggregato di calcite forma legami con l'impasto di cemento [46].

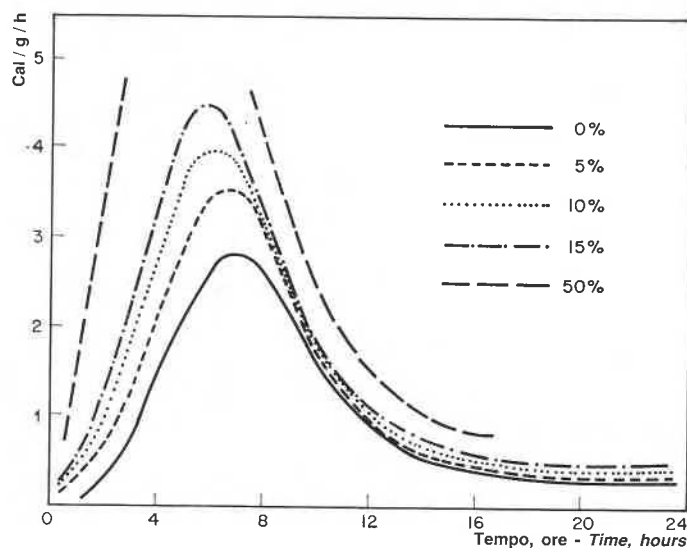
Ritiro

Il ritiro dell'impasto C_3S contenente lo 0%, 5% e 15% di $CaCO_3$ viene indicato, in funzione del tempo, nella fig. 24. La velocità di ritiro è più elevata nelle prime ore e quindi diminuisce gradualmente col prolungarsi del tempo di esposizione. A 40 giorni le differenze diventano minori, e il campione col 15% di $CaCO_3$ mostra valori leggermente superiori. Quando i campioni sono stati ulteriormente esposti all'11% di U.R., tutti hanno manifestato lo stesso valore del ritiro.

for compressive strength [45]. Both microhardness and modulus values increase as hydration progresses, the rate being somewhat higher in the first 7 days. This is to be expected because of the increasing rate of hydration with time. At all ages the values for the mix containing 15% $CaCO_3$ are highest, the order being $C_3S - 15\% CaCO_3 > C_3S - 5\% CaCO_3 > C_3S - 0\% CaCO_3$. At earlier periods the increases may be attributed to accelerated hydration of C_3S in the presence of $CaCO_3$. Although at 28 days the hydration of samples containing 0% or 5 to 15% $CaCO_3$ (based on $C_3S + CaCO_3$) is the same, there is about 2,5% combined $CaCO_3$ in the mixture containing 15% added $CaCO_3$. These results indicate that $CaCO_3$ may impart strength by contributing to the bonding of C-S-H particles. The micrograph shows that the structure of the paste is well consolidated, with a network-like structure (fig. 22f). In mortars and concrete, calcite aggregate is known to form bonds with cement paste [46].

Shrinkage

The shrinkage of C_3S paste containing 0, 5 and 15% $CaCO_3$ is shown as a function of time in fig. 24. Rate of shrinkage is higher in the first few hours and decreases gradually as the exposure period is extended. At 40 days the differences become less, the sample with 15% $CaCO_3$ showing slightly higher values. When the samples were further exposed to 11% RH all showed the same amount of shrinkage.



27 - Curve calorimetriche di conduzione del C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base C_3S), rapporto acqua-solido = 0,7

27 - Conduction calorimetric curves of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ (C_3S basis), $w/s = 0,7$

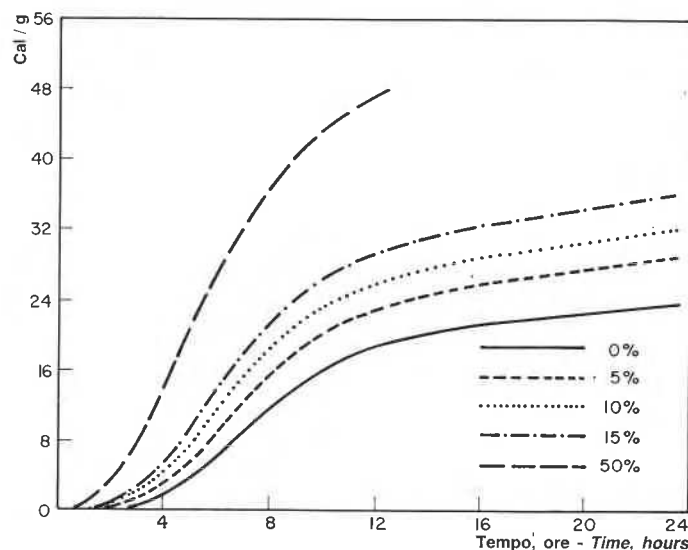
E' stato osservato che nelle paste di cemento il ritiro generalmente aumenta con l'aumentare della superficie specifica [47]. In questo sistema la fase C-S-H contribuisce all'area di superficie. I tre campioni contenenti lo 0%, 5% e 15% di $CaCO_3$ hanno mostrato gradi analoghi di idratazione, ossia, 65%, 65,9% e 64,8% rispettivamente (sulla base delle miscele $C_3S + CaCO_3$).

Le velocità di ritiro più elevate nelle prime ore possono essere dovute alle maggiori velocità di essiccaamento. La porosità complessiva dei campioni contenenti $CaCO_3$ è leggermente superiore e i pori sono più grossolani rispetto a quelli del campione di riferimento a 28 giorni (fig. 21). E' anche possibile che nelle paste contenenti $CaCO_3$ una parte possa essere incorporata nella fase C-S-H e che ciò possa dare per risultato una modifica della struttura del C-S-H e permettere un essiccamento più rapido. L'altro fattore contributivo è che il $CaCO_3$ negli impasti contribuisce al ritiro da essiccamento data la misura fine delle sue particelle.

Idratazione del C_3S con rapporto acqua-solido = 0,7

I risultati ottenuti con l'idratazione del C_3S con $CaCO_3$ dove il rapporto acqua-solido = 0,4 sono già stati descritti. Sono stati effettuati altri esperimenti allo scopo di determinare l'effetto di diverse quantità di $CaCO_3$ sull'idratazione del C_3S con rapporto acqua-solido = 0,7. L'effetto del 50% di $CaCO_3$ è pure stato esaminato in questa serie.

Nella figura 25 sono riportate le curve calorimetriche di conduzione per l'idratazione del C_3S in presenza di $CaCO_3$ e nella fig. 26 il calore complessivo sviluppato a tempi diversi. Questi risultati sono basati sul peso



28 - Calore sviluppato nell'idratazione di C_3S contenente diverse quantità di $CaCO_3$ (base C_3S), rapporto acqua-solido = 0,7

28 - Heat developed in the hydration of C_3S containing different amounts of $CaCO_3$ (C_3S basis), $w/s = 0,7$

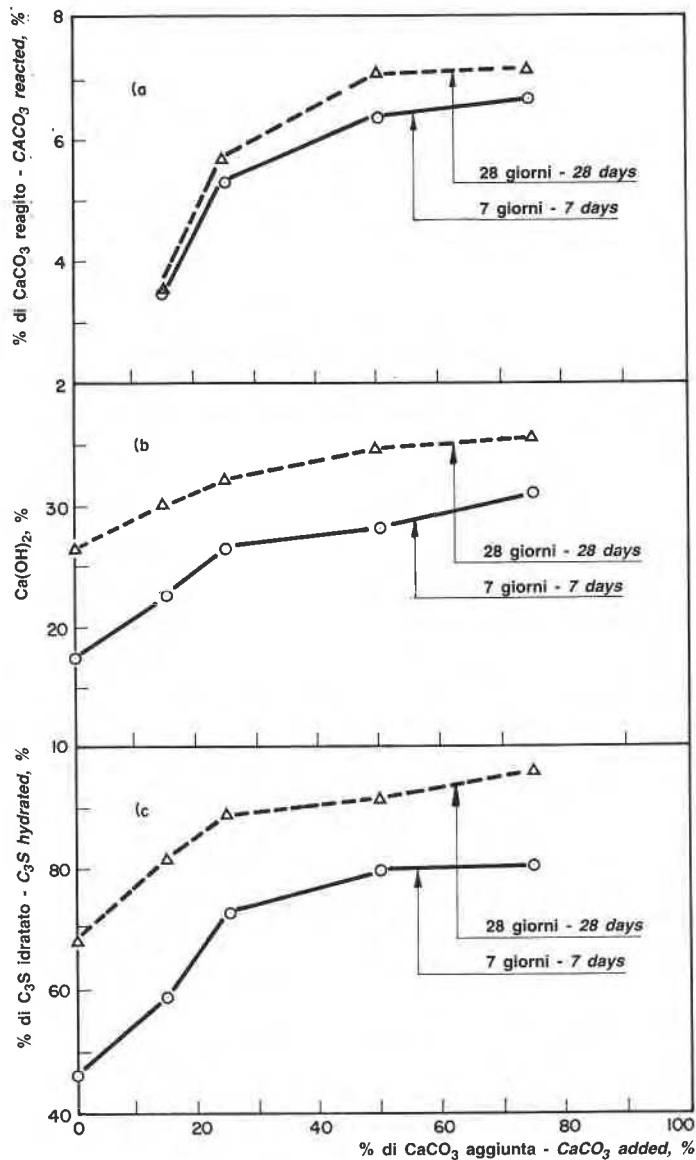
It has been observed that shrinkage in cement pastes generally increases as the surface area increases [47]. In this system the C-S-H phase contributes to surface area. The three samples containing 0, 5 and 15% $CaCO_3$ all showed similar degrees of hydration, viz., 65, 65,9 and 64,8%, respectively (based on the $C_3S + CaCO_3$ mixture).

The higher rates of shrinkage in the first few hours may be caused by higher drying rates. The total porosity of samples containing $CaCO_3$ is slightly greater, and the pores are coarser compared to those of the reference specimen at 28 days (fig. 21). It is also possible that in pastes containing $CaCO_3$ some of it may be incorporated into the C-S-H phase and that this may result in modification of the C-S-H structure and permit faster drying. The other contributing factor is that $CaCO_3$ in pastes contributes to drying shrinkage because of its fine particle size.

Hydration of C_3S at a $w/s = 0,7$

The results obtained by hydrating C_3S with $CaCO_3$ at a $w/s = 0,4$ have been described. Further experiments were carried out to investigate the effect of different amounts of $CaCO_3$ on the hydration of C_3S at a $w/s = 0,7$. The effect of 50% $CaCO_3$ was also investigated in this series.

Conduction calorimetric curves for the hydration of C_3S in the presence of $CaCO_3$ are given in fig. 25 and the total heat developed at different times, in fig. 26. These results are based on the total weight of $C_3S +$



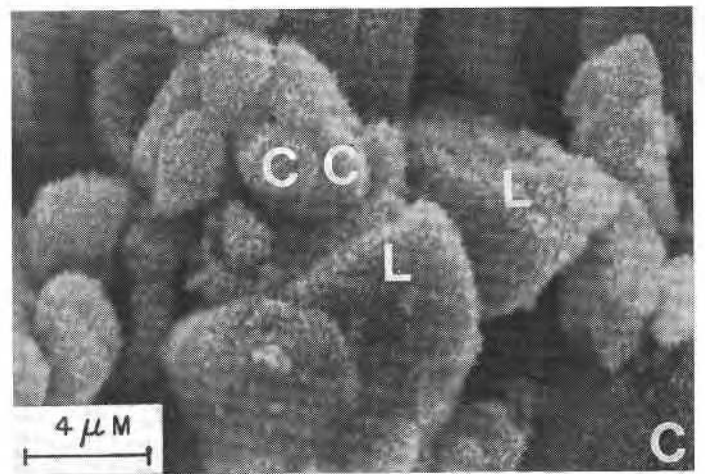
29 - Effetto della quantità di CaCO₃ sul % di CaCO₃ entrato in reazione, formazione di Ca(OH)₂ e idratazione di C₃S (rapporto acqua-solido = 0,7)

29 - Effect of amount of CaCO₃ on % CaCO₃ reacted, Ca(OH)₂ formation and C₃S hydration (w/s = 0,7)

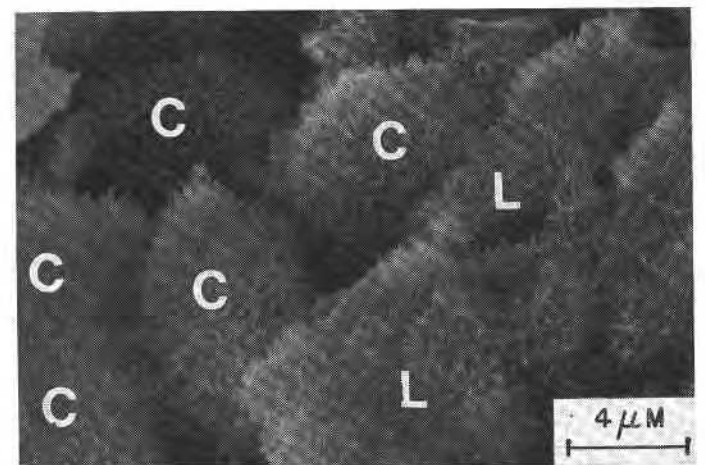
complessivo del C₃S + CaCO₃. I dati indicano che aumentando la quantità di CaCO₃ diminuisce il periodo di induzione per l'avvio della reazione di idratazione e il picco viene anticipato nel tempo.

Allo scopo di evitare l'effetto diluente del CaCO₃, i risultati sono stati ricalcolati in base al C₃S (figg. 27 e 28). E' chiara l'importanza del CaCO₃ nell'accelerazione dell'idratazione del C₃S che dipende dalla quantità di CaCO₃ aggiunto. Conclusioni analoghe sono state tratte da lavoro eseguito con rapporto acqua/solido = 0,4 (figg. 13 e 14).

E' stata anche determinata la velocità di idratazione



30-a)



30-b)

Legenda figg. 30-a) e 30-b) / Key figs. 30-a) and 30-b)

C = Crescita sul C₃S / Growth on C₃S

L = Crescita su pietra calcarea / Growth on limestone

a) 1 giorno / 1 day

b) 28 giorni / 28 days

30 - Micrografie di impasti di C₃S contenenti pietra calcarea (rapporto acqua-solido = 0,7)

30 - Micrographs of C₃S pastes containing limestone (w/s = 0,7)

+ CaCO₃. Data show that as the amount of CaCO₃ is increased the induction period for initiation of the hydration reaction is decreased and the peak shifts towards earlier times.

In order to avoid the dilution effect of CaCO₃ the results were re-calculated on the basis of C₃S (figs. 27 and 28). The significance of CaCO₃ in accelerating the hydration of C₃S is clear, and depends on the amount of CaCO₃ added. Similar conclusions were drawn from work carried out at a w/s = 0,4 (figs. 13 and 14).

The rate of hydration was also followed in terms of

in termini di quantità di C_3S idratato e di formazione di $Ca(OH)_2$ (fig. 29). In ogni momento la quantità di $Ca(OH)_2$ e la percentuale di C_3S idratata è superiore in presenza di $CaCO_3$. L'effetto accelerante del $CaCO_3$ è più significativo a dosi inferiori al 25%. Sembra che l'effetto accelerante del $CaCO_3$, sia che coinvolga la superficie del C_3S di idratazione o la nucleazione, richieda una quantità ottimale di $CaCO_3$. Oltre a ciò può essere inibita la dissoluzione e la cristallizzazione dei prodotti idratati.

Nell'idratazione del C_3S con $CaCO_3$ è stato riscontrato che una parte del $CaCO_3$ viene incorporata nella fase C-S-H. Le quantità relative del $CaCO_3$ incorporate (sulla base del C_3S) sono tracciate nella fig. 29a. In linea generale, aumentando la quantità di $CaCO_3$ aumenta anche la quantità incorporata nel C-S-H. Oltre il 25% di $CaCO_3$, tuttavia, nella fase C-S-H vengono incorporate proporzioni relativamente minori di $CaCO_3$. La quantità di $CaCO_3$ che viene incorporata dovrebbe dipendere dall'area superficiale e dalla quantità di C-S-H. La quantità di C_3S idratato in presenza del 25% fino al 75% di $CaCO_3$ è all'incirca la stessa (fig. 29c).

Nella fig. 30 sono riprodotte microfotografie SEM di paste di C_3S idratate per 1 e 28 giorni. Entrambe contengono il 50% di polvere calcarea. Si può vedere che le particelle fibrose del C-S-H crescono sia sulle particelle di calcare (contrassegnate con L) che di C_3S (contrassegnato con C). E' così possibile che il $CaCO_3$ agisca da agente di nucleazione. Sebbene tutti i campioni (0%-15% $CaCO_3$) si presentassero idratati nella stessa misura a 28 giorni (sulla base di $C_3S + CaCO_3$), quelli contenenti $CaCO_3$ manifestavano maggiore resistenza (fig. 23). E' possibile che lo sviluppo reciproco delle fibre nel sistema C-S-H + CH + $C_3S + CaCO_3$ promuova un migliore sviluppo della resistenza.

CONCLUSIONI

L'aggiunta del $CaCO_3$ al C_3S accelera l'idratazione, specialmente agli inizi della stagionatura, e l'effetto aumenta con il dosaggio. Il rapporto C/S e la densità della fase C-S-H subiscono pure una lieve modifica. Si sono ottenute prove di una parziale incorporazione del $CaCO_3$ nella fase C-S-H. L'effetto accelerante del $CaCO_3$ può essere rapportato alla modifica della superficie del C_3S in via di idratazione e ai suoi effetti di nucleazione. La struttura dei pori e le caratteristiche morfologiche dei prodotti di idratazione vengono pure influenzate dal $CaCO_3$. La microdurezza e i valori del modulo aumentano. Un confronto delle proprietà degli impasti a parità di idratazione rivela differenze che si possono attribuire a mutamenti nelle proprietà intrinseche dell'impasto in presenza di $CaCO_3$.

* * *

Gli autori sono riconoscenti a G.M. Polomark che ha prestato la massima assistenza negli esperimenti e a E.G. Quinn per il lavoro SEM. Questo articolo è un

the amount of C_3S hydrated and the formation of $Ca(OH)_2$ (fig. 29). At all times the amount of $Ca(OH)_2$ and percentage of C_3S hydrated is higher in the presence of $CaCO_3$. The accelerating effect of $CaCO_3$ is more significant at dosages lower than 25%. It appears that the accelerating effect of $CaCO_3$, whether it involves the surface of the hydrating C_3S or nucleation, needs an optimum amount of $CaCO_3$. Beyond this it may inhibit dissolution and crystallization of the hydrated products.

In the hydration of C_3S with $CaCO_3$ it was found that some $CaCO_3$ is incorporated into the C-S-H phase. The relative amounts of $CaCO_3$ that are incorporated (on the C_3S basis) are plotted in fig. 29a. Generally, as the amount of $CaCO_3$ is increased, the amount incorporated into C-S-H also increases. Beyond 25% $CaCO_3$, however, comparatively smaller proportions of $CaCO_3$ are incorporated into the C-S-H phase. The amount of $CaCO_3$ that is incorporated should depend on the surface area and amount of C-S-H. The amount of C_3S hydrated in the presence of 25 to 75% $CaCO_3$ is about the same (fig. 29c).

SEM photographs of C_3S pastes hydrated for one and 28 days are shown in fig. 30. Both contain 50% limestone powder. It may be seen that fibrous particles of C-S-H grow on both the C_3S (indicated by C) and the limestone (indicated by L) particles. It is thus possible that $CaCO_3$ acts as a nucleating agent. Although all the samples (0-15% $CaCO_3$) had hydrated to the same degree at 28 days (based on $C_3S + CaCO_3$), those containing $CaCO_3$ showed higher strengths (fig. 23). It is possible that the intergrowth of fibres in the C-S-H + CH + $C_3S + CaCO_3$ system promotes better strength development.

CONCLUSIONS

Addition of $CaCO_3$ to C_3S accelerates hydration, especially at early ages, and the effect increases with dosage. The C/S ratio and the density of the C-S-H phase are also modified slightly. Evidence has been obtained of partial incorporation of $CaCO_3$ into the C-S-H phase. The accelerating effect of $CaCO_3$ may be related to modification of the surface of the hydrating C_3S and its nucleating effects. Pore structure and morphological features of the hydration products are also affected by $CaCO_3$. Microhardness and modulus values are increased. Comparison of the properties of the pastes at the same degree of hydration shows differences that can be attributed to changes in the intrinsic properties of the paste in the presence of $CaCO_3$.

* * *

The authors are very grateful to G.M. Polomark for providing extensive experimental assistance and to E.G. Quinn for the SEM work. The paper is a contri-

contributo della Division of Building Research, National Research Council of Canada.

Settembre 1985

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

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 31 Marzo 1987.

tribution from the Division of Building Research, National Research Council of Canada.

September, 1985

Discussion on this Paper is open until 31st March 1987.

BIBLIOGRAFIA REFERENCES

- [1] CSA: CAN3-A5-M83, A8-M83, A362-M83, *Portland Cements, Masonry Cements, Blended Hydraulic Cements*, Canadian Standards Association (1983).
- [2] BENSTED J.: « Some hydration investigations involving portland cement - Effect of calcium carbonate substitution of gypsum », *World Cement Technology*, 11, 8, 395-406 (1980).
- [3] BENSTED J.: « Further hydration investigations involving portland cement and the substitution of limestone for gypsum », *World Cement Technology*, 14, 10, 383-392 (1983).
- [4] BERTHONNEAU O., MARSEAU J.C.: *Influence of limestone filler in cement*, ENSAM, Parigi - Paris (1981-1982).
- [5] LONGUET P.: « Reactivity of calcareous fillers », *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, 742-3, 176-179 (1983).
- [6] TIMASHEV V.V., KOLBASOV V.M.: « Properties of cements with carbonate additives », (Rus.) C.R., Russia - URSS, 10, 10-12 (1981).
- [7] SPOHN E., LIEBER W.: « Reactions between calcium carbonate and portland cement. Contributions to the systems $C_3A-CaCO_3-H_2O$ and $C_4AF-CaCO_3-H_2O$ », *Zement-Kalk-Gips*, 18, 9, 483-485 (1965).
- [8] LYUBIMOVA T. YU., NISMEVICH M.L., LEVKOVA N.S., MIKHAILOV N.V.: « Structure formation kinetics during hardening of cements in the presence of carbonate fillers », *Kolloidnyi Zhurnal*, 34, 6, 868-877 (1972).
- [9] MORTUREUX B., HORNAIN H., REGOURD M.: « Cement paste-filler bond in blended cements ». Presentato alla Conferenza C.E.R.I.L.H. - Presented at Conference of C.E.R.I.L.H., 1-9 (1982).
- [10] SOROKA I., STERN N.: « Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement », *Cem. Concr. Res.*, 6, 3, 367-376 (1976).
- [11] SOROKA I., SETTER N.: « The effect of fillers on strength of cement mortars », *Cem. Concr. Res.*, 7, 4, 449-456 (1977).
- [12] KURDOWSKI W., NOCUN-WCZELIK W.: « The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica », *Cem. Concr. Res.*, 13, 3, 341-348 (1983).
- [13] HUANG C.Y., FELDMAN R.F.: « Hydration reactions in portland cement-silica fume blends ». In corso di pubblicazione - To be published.
- [14] RAMACHANDRAN V.S.: « Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate », *Cem. Concr. Res.*, 3, 1, 41-54 (1973).
- [15] SEREDA P.J., FELDMAN R.F., SWENSON E.G.: « Effect of sorbed water on some mechanical properties of hydrated cement pastes and compacts », *Highway Research Board*, Special Report 90, 58-73 (1966).
- [16] RAMACHANDRAN V.S., FELDMAN R.F.: « Cement Science », in *Concrete Admixtures Handbook* (edito da V.S. Ramachandran - ed. by Ramachandran V.S.) Noyes Publications, USA, 1-53 (1984).
- [17] LOCHER F.W.: « Stoichiometry of tricalcium silicate hydration », *Highway Research Board*, Special Report 90, 300-308 (1966).
- [18] KANTRO D.L., WEISE C.H., BRUNAUER S.: « Paste hydration of beta-dicalcium silicate, tricalcium silicate, and alite », *Highway Research Board*, Special Report 90, 309-325 (1966).
- [19] VALENTI G.L., SABATELLI V.: « Contribution of the thermogravimetric analysis to the study of the stoichiometry of tricalcium silicate hydration », *Il Cemento*, 71, 3, 141-148 (1974).
- [20] KURCZYK H.G., SCHWIETE H.E.: « Elektronenmikroskopische und thermochemische untersuchungen über die hydration der calciumsilikate $3CaO \cdot SiO_2$ und $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ und den einfluss von calciumchlorid und gips auf den hydrationsvorgang », *Tonind. Ztg.*, 84, 585-598 (1960).
- [21] COLLEPARDI M., MASSIDDA L.: « L'idratazione in pasta del silicato tricalcico in presenza di solventi organici », *Annali di Chimica*, 61, 149-159 (1971).
- [22] CELANI A., COLLEPARDI M., RIO A.: « The influence of gypsum and calcium chloride on the hydration of tricalcium silicate », *L'Industria Italiana del Cemento*, 36, 7, 669-678 (1966).
- [23] RIO A., CELANI A., SAINI A.: « New investigations on the action mechanism of gypsum and calcium chloride and their influence on the structural and mechanical characteristics of the hydrosilicates produced by the hydration of C_3S », *Il Cemento*, 67, 1, 17-26 (1970).
- [24] ODLER I., SKALNY J.: « Hydration of tricalcium silicate at elevated temperatures », *J. App. Chem. Biotechnol.*, 23, 9, 661-667 (1973).
- [25] RAMACHANDRAN V.S.: « Estimation of tricalcium silicate through polymorphic transformation », *J. Thermal Analysis*, 3, 181-190 (1971).
- [26] LAWRENCE F.V., YOUNG J.F.: « Studies on the hydration of tricalcium silicate pastes. I. Scanning electron microscopic examination of microstructural features », *Cem. Concr. Res.*, 3, 2, 149-161 (1973).
- [27] YOUNG J.F., BERGER R.L., LAWRENCE F.V.: « Studies on the hydration of tricalcium silicate pastes. III. Influence of admixtures on hydration and strength development », *Cem. Concr. Res.*, 3, 6, 689-700 (1973).
- [28] BERGER R.L., BENTUR A., MILESTONE N.B., KUNG J.H.: « Structural properties of calcium silicate pastes: I. Effect of the hydrating compound », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 7-8, 358-366 (1979).
- [29] COLLEPARDI M., MASSIDDA L.: « Hydration of tricalcium silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 9, 419-422 (1971).
- [30] MUKHERJEE K., LUDWIG U.: « Über die beeinflussung der hydrationsgeschwindigkeit des C_3S und des $\beta-C_2S$ durch calciumchlorid- und calciumsulfatzusätze », *Tonind. Ztg.*, 97, 8, 211-216 (1973).
- [31] MILESTONE N.B.: « Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose, and sodium gluconate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 7-8, 321-324 (1979).
- [32] BÜRGE T.A.: « 14.000 psi in 24 hours », *Concrete International*, 5, 9, 36-41 (1983).
- [33] BENTUR A., BERGER R.L.: « Chemical composition of C-S-H gel formed in the hydration of calcium silicate pastes », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 3-4, 117-120 (1979).
- [34] RAMACHANDRAN V.S.: « Kinetics of hydration of tricalcium silicate in presence of calcium chloride by thermal methods », *Thermochimica Acta*, 2, 1, 41-55 (1971).
- [35] KONDO R., DAIMON M.: « Early hydration of tricalcium silicate: A solid reaction with introduction and acceleration periods », *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 9, 503-508 (1969).

- [36] DENT GLASSER L.S., LACHOWSKI E.E., MOHAN K., TAYLOR H.F.W.: « A multi-method study of C_3S hydration », *Cem. Concr. Res.*, 8, 6, 733-740 (1978).
- [37] LE SUEUR P.J., DOUBLE D.D., GROVES G.W.: « Chemical and morphological studies of the hydration of tricalcium silicate », *British Ceram. Soc. Proceedings*, 35, 177-191 (1984).
- [38] TAYLOR H.F.W., ROY D.M.: « Structure and composition of hydrates », *7th Int. Cong. Chem. Cem.*, Vol. I, II-2, Parigi - Paris (1980).
- [39] RAMACHANDRAN V.S., POLOMARK G.M.: « Extraction of $Ca(OH)_2$ from portland cement and $3CaO \cdot SiO_2$ pastes », *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, 10, 946-952 (1982).
- [40] KONDO R., UEDA S.: « Kinetics and mechanisms of the hydration of cements », *5th Int. Symp. Chem. Cem.*, Tokyo 1968, Vol. 2, 203-248 (1969).
- [41] FELDMAN R.F.: « Helium flow and density measurement of the hydrated tricalcium silicate-water system », *Cem. Concr. Res.*, 2, 1, 123-136 (1972).
- [42] JAWED I., SKALNY J., YOUNG J.F.: « Hydration of portland cement », in *Structure and Performance of Concretes*. (Edito da P. Barnes - Ed. by Barnes P.), Applied Science Publishers, Londra - London, 237-317 (1983).
- [43] RAMACHANDRAN V.S.: « Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride », *Mat. et Constr.*, 4, 19, 3-12 (1971).
- [44] RICHARTZ W.: « The combining of chloride in the hardening cement », *Zement-Kalk-Gips*, 22, 10, 447-456 (1969).
- [45] FELDMAN R.F.: « Pore structure formation during hydration of fly-ash and slag cement blends », *Proc., Mater. Res. Soc.*, Boston, 124-133 (1981).
- [46] MARCHESE B.: « Microstructure and strength development in cement paste », in *Cement Technology* (edito da S.N. Ghosh - ed. by Ghosh S.N.), Pergamon Press, 441-446 (1983).
- [47] FELDMAN R.F., SWENSON E.G.: « Volume change on first drying of hydrated portland cement with and without admixtures », *Cem. Concr. Res.*, 5, 1, 25-35 (1975).

Influenza del $CaCO_3$ sull'idratazione e sulle caratteristiche microstrutturali del silicato tricalcico - Riassunto - Sono stati esaminati i prodotti risultanti dopo 1, 3, 7 e 28 giorni di idratazione del silicato tricalcico in presenza dello 0%, 5%, 10%, 15%, 25%, 50% e 75% di $CaCO_3$ con rapporti acqua/solido pari a 0,4 e 0,7. L'aggiunta di $CaCO_3$ ha accelerato l'idratazione in termini di contenuto di acqua non evaporabile e $Ca(OH)_2$, percentuale di C_3S idratato e velocità di sviluppo del calore. Questo effetto è stato particolarmente significativo nei primi stadi ed è aumentato con l'aumentare della quantità di $CaCO_3$. Il $CaCO_3$ ha incrementato inoltre il modulo di elasticità e la microdurezza degli impasti; ma sebbene la velocità di ritiro sia stata superiore, il ritiro totale non ne è risultato influenzato. Il rapporto C/S del C-S-H formato è aumentato leggermente e ci sono state prove che una certa quantità di $CaCO_3$ sia stata incorporata nella fase C-S-H; questo è ammontato a circa il 2,5% di $CaCO_3$ dopo l'aggiunta del 15% di $CaCO_3$. Allo stesso grado di idratazione la porosità e la densità della pasta formata in presenza del 15% di $CaCO_3$ sono risultate differenti rispetto a quelle della pasta di riferimento, lasciando intuire che la proprietà intrinseca dell'impasto viene influenzata dal $CaCO_3$. La distribuzione delle dimensioni dei pori delle paste è risultata pure influenzata dal $CaCO_3$; fino a 7 giorni, l'aggiunta del 15% di $CaCO_3$ ha promosso la formazione di una pasta con pori di diametro minore. L'esame mediante microscopio elettronico a scansione ha rivelato una struttura più consolidata e uniforme negli impasti contenenti $CaCO_3$.

Influence of $CaCO_3$ on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate - Synopsis - Following hydration of tricalcium silicate in the presence of 0, 5, 10, 15, 25, 50 and 75% $CaCO_3$ at water/solid ratios of 0,4 and 0,7, the resultant products were examined at 1, 3, 7 and 28 days. Addition of $CaCO_3$ accelerated hydration in terms of the non-evaporable water and $Ca(OH)_2$ contents, percent C_3S hydrated, and rate of heat development. This effect was particularly significant at early ages and increased as the amount of $CaCO_3$ increased. $CaCO_3$ also enhanced the modulus of elasticity and microhardness of pastes; but although rate of shrinkage was higher total shrinkage was not affected. The C/S ratio of the C-S-H formed increased slightly, and there was evidence that some $CaCO_3$ was incorporated into the C-S-H phase; at 15% $CaCO_3$ addition this amounted to about 2,5% $CaCO_3$. At the same degree of hydration the porosity and density of paste formed in the presence of 15% $CaCO_3$ were different from those of the reference paste, indicating that the intrinsic property of the paste is affected by $CaCO_3$. The pore-size distribution of the pastes was also influenced by $CaCO_3$; up to 7 days, addition of 15% $CaCO_3$ promoted the formation of a paste with smaller diameter pores. Examination by scanning electron microscope revealed a more consolidated and uniform microstructure in pastes containing $CaCO_3$.

L'influence du $CaCO_3$ sur l'hydratation et sur les caractéristiques de la microstructure du silicate tricalcique - Résumé - On a examiné les produits après 1, 3, 7 et 28 jours d'hydratation du silicate tricalcique en présence de 0%, 5%, 10%, 15%, 25%, 50% et 75% de $CaCO_3$ avec des rapports eau/solide égaux à 0,4 et 0,7. L'addition de $CaCO_3$ a accéléré l'hydratation en termes de teneur en eau non évaporable et $Ca(OH)_2$, pourcentage de C_3S hydraté et vitesse de développement de chaleur. Cet effet a été particulièrement significatif dans les premiers stades et est augmenté avec l'augmentation de la quantité de $CaCO_3$. Le $CaCO_3$ a augmenté en outre le module d'élasticité et la microdureté des mélanges; même si la vitesse de retrait n'a pas été supérieure, le retrait total n'a pas été influencé. Le rapport C/S du C-S-H qui a été formé est augmenté légèrement et on a démontré qu'une certaine quantité de $CaCO_3$ a été incorporée dans la phase C-S-H; celle-ci s'élève à environ 2,5% de $CaCO_3$ après l'addition de 15% de $CaCO_3$. Au même degré d'hydratation, la porosité et la densité de la pâte qui s'est formée en présence de 15% de $CaCO_3$ sont résultées différentes, par rapport à celles de la pâte de référence, en laissant supposer que la porosité intrinsèque du mélange est influencée par $CaCO_3$. La distribution des dimensions des pores des pâtes est résultée également influencée par $CaCO_3$; jusqu'à 7 jours l'addition de 15% de $CaCO_3$ a entraîné la formation d'une pâte avec des pores d'un diamètre inférieur. L'examen à l'aide d'un microscope électronique Scanner a révélé une structure plus consolidée et uniforme dans les mélanges contenant de $CaCO_3$.

Der Einfluss des $CaCO_3$ auf die Hydratation und auf die mikrostrukturellen Eigenschaften des Trikalzium-Silikats - Zusammenfassung - Nach der Hydratation von Trikalzium-Silikat in Gegenwart von 0%, 5%, 10%, 15%, 25%, 50% und 75% $CaCO_3$ bei einem Verhältnis Wasser/Feststoff von 0,4 und 0,7 sind die betreffenden Produkte nach 1, 3, 7 und 28 Tagen, geprüft worden. Der Zusatz von $CaCO_3$ beschleunigte die Hydratation gemäss des nicht verdampfbaren Wassers und $Ca(OH)_2$ Gehalts, hydratisierter Prozentsatz C_3S und Wärmegeschwindigkeitsentwicklung. Diese Wirkung war besonders in den ersten Stadien bedeutend und hat sich mit der Erhöhung der Menge von $CaCO_3$ weiter erhöht. Ausserdem hat das $CaCO_3$ das Elastizitätsmodul und die Mikrohärtigkeit der Pasten erhöht, auch bei einer höheren Schwindungsschnelligkeit ist das ganze Schwinden nicht beeinflusst worden. Das Verhältnis C/S des gebildeten C-S-H hat sich leicht erhöht und es gibt Beweise, dass eine gewisse Menge von $CaCO_3$ in der Phase C-S-H inkorporiert worden ist, das ist etwa bei 2,5% $CaCO_3$ nach der Zugabe von 15% $CaCO_3$ geschehen. Bei dem gleichen Hydratationsgrad ist die Porosität und die Dichte der Paste, die in Anwesenheit von 15% $CaCO_3$ gebildet worden ist, im Vergleich zu der Paste auf die sich der Artikel bezieht, unterschiedlich gewesen, und lässt ahnen, dass die wirkliche Eigenschaft der Mischung durch $CaCO_3$ beeinflusst wird. Die Dimensionsverteilung der Poren ist auch durch $CaCO_3$ beeinflusst worden; bis zu 7 Tagen hat der Zusatz von 15% $CaCO_3$ die Bildung einer Paste mit Poren von einem kleineren Durchmesser bewirkt. Die Prüfung mit Hilfe eines elektronischen Rastermikroskops hat eine verstärkte und gleichmässige Struktur in Mischungen die $CaCO_3$ enthalten, festgestellt.

This paper is being distributed in reprint form by the Institute for Research in Construction. A list of building practice and research publications available from the Institute may be obtained by writing to the Publications Section, Institute for Research in Construction, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0R6.

Ce document est distribué sous forme de tiré-à-part par l'Institut de recherche en construction. On peut obtenir une liste des publications de l'Institut portant sur les techniques ou les recherches en matière de bâtiment en écrivant à la Section des publications, Institut de recherche en construction, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (Ontario), K1A 0R6.