



NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

**Ricerche fisico-chimiche e micro-strutturali dell'effetto dell'NaOH
sull'idratazione del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ = Physico-chemical and microstructural
investigations of the effect of NaOH on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$**
Ramachandran, V. S.; Beaudoin, J. J.; Sarkar, S. L.; Xu, A.

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, 90, 2, pp. 73-84, 1993

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

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=bfb5a47d-15c9-4bd4-b21c-9f37d2cc618e>
<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=bfb5a47d-15c9-4bd4-b21c-9f37d2cc618e>

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

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

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

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

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

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

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

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

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





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

**Ricerche fisico-chimiche e micro-strutturali dell'effetto dell'NaOH
sull'idratazione del 3CaO-SiO₂ = Physico-chemical and
microstructural investigations of the effect of NaOH on the hydration
of 3CaO-SiO₂**

NRCC-35510

Ramachandran, V.S.; Beaudoin, J.J.; Sarkar, S.L.; Xu, A.

1993

A version of this document is published in / Une version de ce document se trouve dans:
Il Cemento, 90, (2), pp. 73-84, 93

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

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



National Research
Council Canada

Conseil national
de recherches Canada

Canada

RICERCHE FISICO-CHIMICHE E MICROSTRUTTURALI DELL'EFFETTO DELL'NaOH SULL'IDRATAZIONE DEL $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

PHYSICO-CHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF THE EFFECT OF NaOH ON THE HYDRATION OF $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

V. S. Ramachandran, J. J. Beaudoin, S. L. Sarkar, Xu Aimin

RICERCHE FISICO-CHIMICHE E MICROSTRUTTURALI DELL'EFFETTO DELL'NaOH SULL'IDRATAZIONE DEL $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

PHYSICO-CHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF THE EFFECT OF NaOH ON THE HYDRATION OF $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

V.S. Ramachandran (*), J.J. Beaudoin (*), S.L. Sarkar (**),
Xu Aimin (**)

INTRODUZIONE

I cationi alcalini presenti nel cemento esistono o sotto forma di solfati solubili o inglobati nelle principali fasi del clinker, come l'alluminato tricalcico ed il silicato bicalcico. Negli stadi iniziali di idratazione del cemento essi sono presenti come solfati di Na o di K in soluzione. Successivamente, la soluzione acquisisce tanti ioni ossidrile quanta è la concentrazione combinata di ioni K e ioni Na. In un cemento con un elevato contenuto in alcali, la concentrazione degli OH può essere circa 15 volte superiore a quella del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturo [1].

Gli alcali se presenti in eccesso provocano delle reazioni di espansione, tipo alcali-aggregato, ed è nota la loro influenza sulla presa, sul ritiro, sull'essudamento e sullo sviluppo di resistenza nel calcestruzzo. C'è stata pertanto una crescita di interesse sul ruolo degli alcali nel cemento a causa dei cambiamenti verificatisi nella tecnologia di produzione del clinker, nell'ambito della conservazione dell'energia, della limitata disponibilità di materie prime a basso tenore in alcali e delle problematiche ambientali. L'esame della letteratura rivela l'esistenza di lavori fra loro in disaccordo circa l'influenza degli alcali sullo sviluppo di resistenza nel cemento

INTRODUCTION

Alkali cations in cement exist either as soluble sulfates or in the major clinker phases, such as tricalcium aluminate and dicalcium silicate. In the initial stages of hydration of cement they are present as Na and K sulfates in solution. Subsequently, the solution acquires as many hydroxyl ions as the combined concentration of K and Na ions. In a cement with a high alkali content the OH concentration may be about 15 times greater than that of the saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1].

Alkalis, in excessive amounts cause alkali-aggregate expansion reactions, and are also known to influence the setting, shrinkage, bleeding and strength development in concrete. Thus, there has been an emergence of interest on the role of alkalis in cement because of the changes in clinker processing technology, energy conservation, limited accessibility of low alkali raw materials, and environmental concerns. Literature survey reveals many conflicting reports on the effect of alkalis on strength development in cement and concrete [2]. The diverse views can be explained by the large number of parameters that can affect the strength development;

(*) Materials Laboratory, Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa.

(**) Faculty of Applied Sciences, University of Sherbrooke, Quebec, Canada.

(*) Materials Laboratory, Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa.

(**) Faculty of Applied Sciences, University of Sherbrooke, Quebec, Canada.

e nel calcestruzzo [2]. I diversi punti di vista possono spiegarsi sulla base del gran numero dei parametri in grado di influenzare lo sviluppo della resistenza, e dal fatto che non è facile definire il ruolo dei singoli parametri [3]. Non si possono inoltre ignorare le differenze nelle condizioni sperimentali scelte dai vari autori. Anche queste sono in grado di influenzare l'intero sviluppo di resistenza. Il parere prevalente è che, in presenza di alcali, la resistenza iniziale incrementa a spese della resistenza a lungo termine.

Un metodo utile per aumentare il grado di conoscenza dell'effetto degli alcali sull'idratazione del cemento è lo studio della loro influenza sulle singole fasi del cemento. Nonostante la mole di lavoro finora compiuto sull'effetto dei solfati di sodio e di potassio sull'idratazione della fase silicato tricalcico, i risultati ottenuti sono lontani dall'essere validi universalmente [4-14].

È stato proposto che l'idrossido di sodio (NaOH) influenzi la velocità di idratazione del silicato tricalcico (C_3S), il rapporto CaO/SiO_2 del silicato di calcio idrato (CSH), la morfologia e la struttura dei pori della pasta. Esistono però dei punti di vista contrastanti a questo riguardo. Alcuni affermano che l'idrossido di sodio non ha praticamente alcun effetto sull'idratazione del C_3S , altri riportano l'esistenza di un effetto accelerante sulle prime fasi dell'idratazione seguito da un ritardo, altri ancora hanno trovato che esiste un effetto di accelerazione continuo sullo sviluppo della resistenza [15-24]. Date queste divergenze, si è effettuato un riesame dell'effetto dell'NaOH sull'idratazione del C_3S per contribuire a migliorare la comprensione delle interazioni chimico-fisiche che avvengono in questo sistema. Il lavoro presenta nuovi dati sulla idratazione, sulla microstruttura e sullo sviluppo di resistenza delle paste di silicato tricalcico in presenza di NaOH a vari tempi di idratazione.

PARTE SPERIMENTALE

Nel lavoro si è usato silicato tricalcico sintetizzato in laboratorio, avente una finezza Blaine di $2010 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dall'analisi per diffrazione a raggi X è stato identificato come C_3S triclino.

Le paste sono state preparate nel modo seguente: il silicato tricalcico in polvere e l'acqua sono stati miscelati con un rapporto acqua/solido di 0,4, collocati in un cilindro e stagionati in un essiccatore su acqua distillata. Queste costituivano le paste di riferimento. Un'altra serie di paste è stata preparata allo stesso modo, con la differenza che il mezzo acquoso per l'impasto conteneva 3% di NaOH. L'acqua veniva agitata ad intermittenza. Ad intervalli di tempo prefissati compresi tra 1 e 28 giorni, i campioni venivano sformati dagli stampi cilindrici. Per la determinazione della resistenza a compressione, dai provini cilindrici si sono ricavati per taglio dei piccoli cilindri di 1,25 cm di diametro e 2,5 cm di altezza. Ogni valore di resistenza era la media di tre prove.

more so since it is not easy to delineate the role of the individual parameters [3]. Besides, the different experimental conditions selected by various researchers cannot be ignored. These can also influence the strength development pattern. The majority view is that in the presence of alkalis, the early strength increases at the expense of the long term strength.

A useful method of increasing the understanding of the effect of alkalis on cement hydration is to study their influence on the individual phases of cement. Though extensive work has been carried out on the effect of sodium and potassium sulfates on the hydration of tricalcium silicate phase, the reported results are far from being universal [4-14].

It has been suggested that sodium hydroxide (NaOH) influences the rate of tricalcium silicate (C_3S) hydration, CaO/SiO_2 ratio of the calcium silicate hydrate (C-S-H), morphology and pore structure of the paste. However, conflicting views have emerged. Some suggest that sodium hydroxide has practically no effect on C_3S hydration, others report that there is an early acceleration effect and subsequent retardation, while still others have found that there is a continuous acceleration effect on strength development [15-24]. In view of these divergent views a re-examination of the effect of NaOH on the hydration of C_3S was carried out to throw new light on the understanding of the physico-chemical interactions occurring in this system. This paper presents some new data on the hydration, microstructure, and strength development in tricalcium silicate paste in the presence of NaOH at different times of hydration.

EXPERIMENTAL

Laboratory synthesized tricalcium silicate of Blaine fineness $2010 \text{ cm}^2/\text{g}$ was used in this work. From X-ray diffraction analysis it was identified as triclinic C_3S .

The pastes were prepared as follows: Tricalcium silicate powder and water were mixed at a water:solid ratio of 0,4, placed in a cylinder and cured in a desiccator over distilled water. These represented the reference pastes. Another set of pastes was similarly prepared, except that the aqueous mixing medium contained 3% NaOH. The water was intermittently stirred. At specific intervals of time ranging from 1 to 28 days the samples were removed from the cylindrical moulds. Small cylinders 0,5 inch diameter and 1 inch height were sliced from the cylindrical piece for compressive strength determination. Each strength value represents an average of three tests.

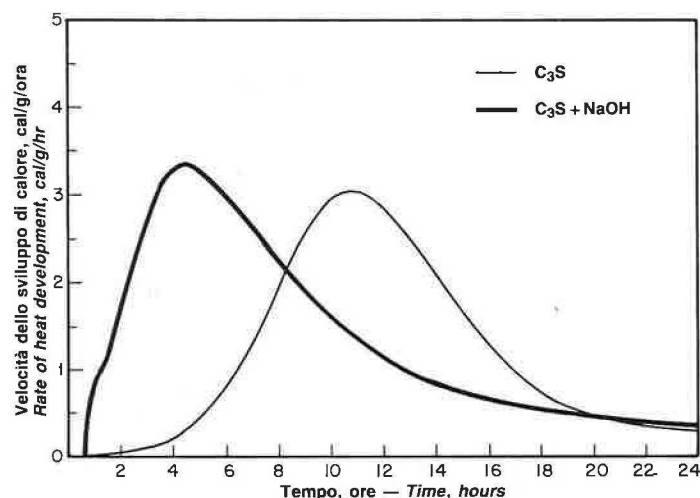
L'analisi termogravimetrica è stata eseguita con un analizzatore 2910 della Du Pont (fornito come modulo al sistema di analisi termica differenziale) a 20°C per minuto, in atmosfera di N_2 . Il calorimetro a conduzione fornito dall'Istituto di Fisica Applicata di Delft, Olanda, è stato collocato ad una temperatura costante di 25°C . Il calore svolto in funzione del tempo è stato misurato con una termopila i cui segnali, dopo amplificazione, sono stati registrati da un raccogli-dati. In ogni esperimento, i campioni sono stati miscelati con acqua per un minuto e quindi collocati nella cella calorimetrica. La porosità totale e la distribuzione dei pori sono state ottenute con un porosimetro a mercurio Aminco. Tutti i campioni impiegati in termogravimetria e porosimetria sono stati preessiccati a 100°C , sotto vuoto, per 16 ore. Il contenuto di acqua non evaporabile è stato ottenuto determinando la perdita di peso nel campo $100\text{--}1000^\circ\text{C}$. L'analisi per diffrazione a raggi X delle paste ai vari tempi di idratazione è stata eseguita con un diffrattometro D-Max della Rigaku, con 40 kV, 35 mA.

L'esame microstrutturale dei provini ottenuti per frattura e lucidatura è stato eseguito con un microscopio a scansione elettronica (SEM) JOEL 840A a 20 kV.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La velocità di idratazione del C_3S con e senza 3% di NaOH è stata seguita a 1, 3, 7 e 28 giorni con tutte le varie tecniche riportate nella precedente sezione così da ottenere risultati definitivi.

La fig. 1 mostra le curve di calore di idratazione dei campioni idratati fino a 24 ore. La durata del periodo di induzione, che non indica alcuno sviluppo di calore, è ridotta di 2 ore in presenza di NaOH. Il punto di flesso relativo alla



1 - Velocità dello sviluppo di calore del C_3S idratato in presenza di NaOH

1 - Rate of heat development of C_3S hydrated in the presence of NaOH

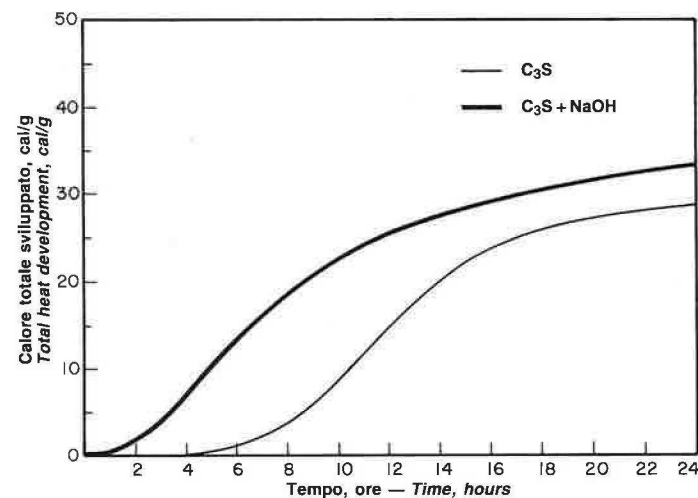
Thermogravimetric analysis was carried out with a Du Pont 2910 analyzer (supplied as a module to the differential thermal analysis system) at 20°C per min in a N_2 atmosphere. The conduction calorimeter supplied by the Institute of Applied Physics, Delft, Netherlands, was placed at a constant temperature of 25°C . The heat evolved as a function of time was measured by a thermopile whose signals are amplified and registered by the data taker. In each experiment, the samples were mixed with water for 1 minute and then placed in the calorimeter cell. Total porosity and pore size distribution were obtained with an Aminco mercury porosimeter. All samples used in thermogravimetry and porosimetry were pre-dried at 100°C in vacuum for about 16 hrs. The non-evaporable water content was obtained by determining the weight loss in the range $100\text{--}1000^\circ\text{C}$. X-ray diffraction analysis of pastes at different hydration ages were carried out with a Rigaku D-Max diffractometer run at 40 kV, 35 mA.

Microstructural examination of fractured and polished specimens was carried out with a JOEL 840A scanning electron microscope (SEM) at 20 kV.

RESULTS AND DISCUSSION

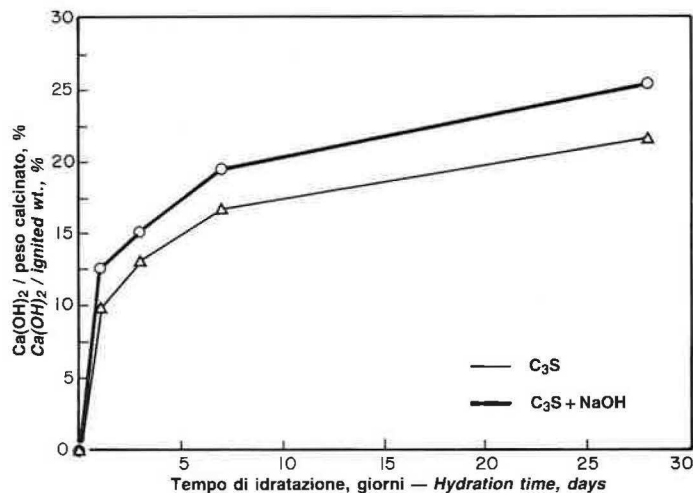
The rate of C_3S hydration with and without 3% NaOH was followed at 1, 3, 7 and 28 days by all the different techniques (listed in the previous section) in order to obtain conclusive results.

Fig. 1 shows the heat of hydration curves of samples hydrated up to 24 hrs. The duration of the induction period denoting almost no heat development is reduced by 2 hrs in the presence of NaOH. The inflection for the maximum rate of



2 - Sviluppo del calore totale del C_3S idratato in presenza di NaOH in funzione del tempo

2 - Total heat development of C_3S hydrated in the presence of NaOH as a function of time

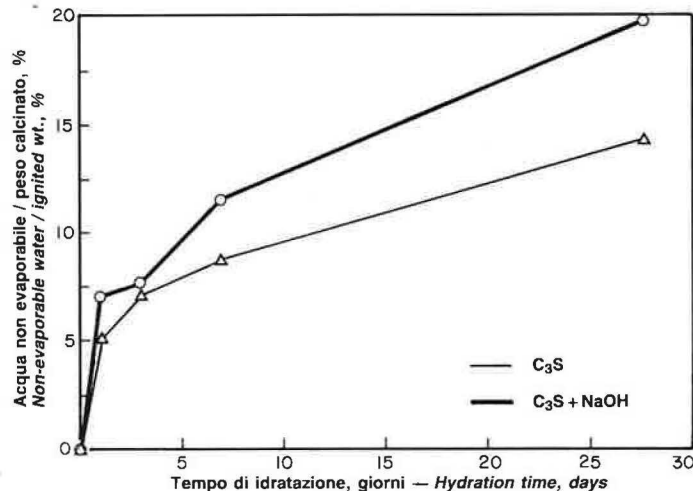


3 - Quantità di Ca(OH)_2 formatosi ai differenti tempi di idratazione in presenza di NaOH

3 - Amount of Ca(OH)_2 formed at different times of hydration in the presence of NaOH

massima velocità dello sviluppo di calore non solo si presenta con 7 ore di ritardo ma è anche più intenso. Ciò è in contrasto con le conclusioni di Mori e al. che non hanno osservato alcun incremento nell'intensità del picco del massimo [16, 17]. La velocità dello sviluppo di calore nel campione di riferimento ed in quello trattato con NaOH decresce significativamente dopo 20 ore. Le curve dimostrano che l'NaOH è un accelerante della idratazione del C_3S . Il calore totale sviluppato a differenti tempi sino a 24 ore è mostrato in fig. 2. È maggiore nel campione contenente NaOH che in quello di riferimento; anche a 8 giorni il campione contenente NaOH sviluppa più calore (non mostrato in figura). A questa scadenza il campione contenente 3% di NaOH si idrata del 30% ca. in più di quello di riferimento. Si osserva anche, dalla pendenza delle curve, che la velocità di idratazione in presenza di NaOH è maggiore fino a 8 giorni. Joens [4] ha però trovato che soltanto fino a 3 giorni l'idratazione viene accelerata dall'NaOH.

Che la velocità di idratazione del C_3S venga accelerata dall'NaOH è confermato anche dall'analisi termogravimetrica. In fig. 3 la quantità di Ca(OH)_2 formatosi è riportata in funzione del tempo. A tutte le stagionature sino a 28 giorni tale quantità è maggiore nei campioni contenenti NaOH. La differenza, anche se graduale alle prime stagionature, diventa vistosa a 28 giorni. Anche il contenuto in acqua non evaporabile, altro indice del grado di idratazione, mostra un andamento simile (fig. 4), con la diversità che la differenza nelle quantità di acqua non evaporabile è ancora maggiore. Questo non è in accordo con un precedente lavoro che stabiliva che l'idratazione del C_3S con o senza NaOH è uguale a 28 giorni [1]. Stadelman e Wicker [25] concludevano che l'NaOH non influenza la velocità di idratazione del C_3S ; differenze marginali erano, tuttavia, constatate da Sudoh e Mori [15].



4 - Acqua non evaporabile formatasi ai differenti tempi di idratazione in presenza di NaOH

4 - Non-evaporable water at different times of hydration in the presence of NaOH

heat development occurs not only 7 hrs earlier, but is also intensified in this sample. This is in contrast to the conclusions of Mori et al., who did not observe any increase in the intensity of the maximum peak [16, 17]. The rate of heat development in the reference and the NaOH-treated sample decreases significantly after 20 hrs. The curves demonstrate that NaOH is an accelerator for C_3S hydration. The total heat developed at different times up to 24 hrs is shown in Fig. 2. It is greater in the sample containing NaOH than the reference; even at 8 days the sample containing NaOH produced more heat (not shown in the fig.). At this age, the sample containing 3% NaOH hydrated about 30% more than the reference sample. One also observes from the slope of the curves that the rate of hydration in the presence of NaOH is greater up to 8 days. Joens [4] however, found that only up to 3 days is the hydration accelerated by NaOH.

That the rate of hydration of C_3S is accelerated by NaOH is also confirmed by thermogravimetric analysis. In Fig. 3 the amount of Ca(OH)_2 formed is plotted as a function of time. The amount at all times up to 28 days is higher in samples containing NaOH. The difference, though gradual at early ages, becomes conspicuous at 28 days. The non-evaporable water content, an indicator of the degree of hydration, also shows a similar trend (Fig. 4), except that the difference in the quantity of non-evaporable water is still larger. This is not in consonance with an earlier report stating that hydration of C_3S with or without NaOH is equal at 28 days [1]. Stadelman and Wicker [25] concluded that NaOH does not influence the rate of hydration of C_3S , though marginal differences were reported by Sudoh and Mori [15].

Lo sviluppo di resistenza nelle paste con e senza NaOH è confrontato in fig. 5. I risultati mostrano che i valori fino a 3 giorni sono quasi identici. Dai 7 giorni, però, la resistenza delle paste di cemento contenenti NaOH è sostanzialmente più bassa di quella del riferimento, nonostante che le paste contenenti NaOH siano più idratate (fig. 3 e 4). Nessuna variazione di resistenza è stata trovata nelle paste con e senza NaOH da Abdul-Maula e Odler [10]. La maggior parte delle differenze osservate possono attribuirsi a diversità nel dosaggio di NaOH usato negli studi. L'importanza del dosaggio può essere chiarita col seguente esempio. In paste di C_3S idratate col 2 e col 5% di CaCl_2 la microdurezza presenta a 15 giorni un valore che per la pasta contenente 5% di CaCl_2 è quasi la metà di quello della pasta contenente 2% di CaCl_2 . La differenza può essere attribuita a cambiamenti morfologici, al rapporto C/S del CSH ed alla struttura dei pori [26].

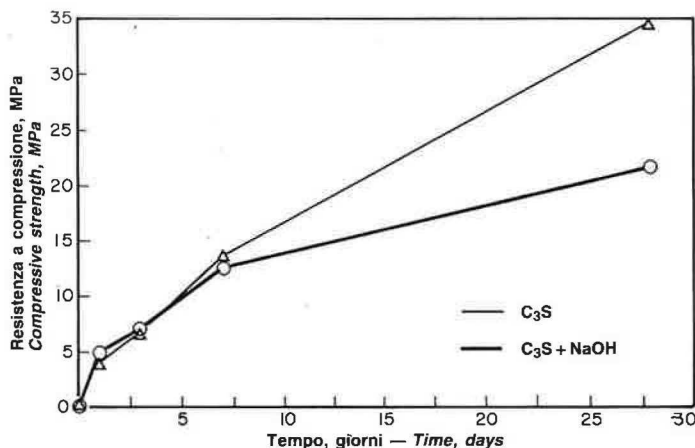
In fig. 6 viene riportata la porosità e la distribuzione dei pori delle paste di C_3S , con e senza NaOH, a 1, 3, 7 e 28 giorni. La porosità totale decresce da ca. 42% a 1 giorno a 26% a 28 giorni in entrambi i campioni. Il riempimento del volume dei pori con i prodotti idrati di bassa densità è responsabile di questa diminuzione. A tutte le scadenze di idratazione, la porosità totale in entrambe le paste è quasi la stessa. Le resistenze sono però più basse nelle paste contenenti NaOH. Per la pasta di C_3S di riferimento, il 10-25% ca. della porosità è attribuibile ai pori più grandi di 1 micron mentre il valore corrispondente per le paste contenenti NaOH è soltanto 2-5%. Questa pasta ha quindi in genere una maggior quantità di pori più piccoli.

Alcuni risultati ottenuti da ricerche fisicomeccaniche non sono in accordo con quelli pubblicati nella letteratura del cemento, con l'assunto della sostanziale somiglianza dei prodotti formati con o senza NaOH. Per ogni materiale cementizio, la resistenza è una funzione del tempo di idratazione, in genere crescente all'aumentare del grado di idratazione. La resistenza però della pasta di C_3S contenente NaOH risulta essere inferiore, nonostante che il suo grado di idrata-

The strength development in pastes with and without NaOH is compared in Fig. 5. The results show that the values up to 3 days are nearly identical. However, from 7 days the strength of cement pastes containing NaOH is substantially lower than that of the reference, although the pastes containing NaOH are hydrated to a greater extent (Figs. 3 and 4). No change in strength was found in the pastes with and without NaOH by Abdul-Maula and Odler [10]. Most of the differences in the observations may be due to the dosage differences of NaOH used in the studies. The importance of the dosage can be illustrated with the following example. In C_3S paste hydrated with 2 and 5% CaCl_2 the microhardness results show that at 15 days the value for that containing 5% CaCl_2 is almost half of that for the paste with 2% CaCl_2 . This difference can be attributed to the changes in the morphology, C/S ratio of the C-S-H, and pore structure [26].

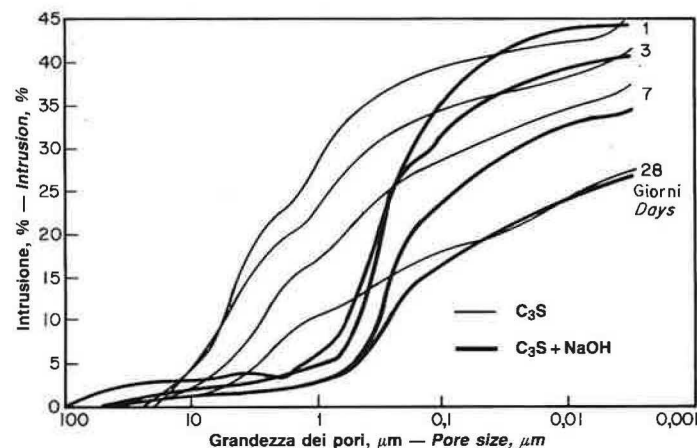
In Fig. 6 the porosity and pore size distribution in C_3S pastes hydrated with and without NaOH for 1, 3, 7 and 28 days is given. The total porosity decreases from about 42% at 1 day to 26% at 28 days in both samples. The filling of the low density hydration products in the pore space is responsible for this decrease. At all ages of hydration the total porosity in both pastes is almost the same. The strengths, however, are lower in the pastes containing NaOH. For the reference C_3S paste about 10-25% porosity is attributable to pores larger than 1 micron, the corresponding value for the NaOH-containing pastes being only 2-5%. Thus, this paste has generally a larger amount of finer pores.

Some of the above results obtained from the physico-mechanical investigations are not in accordance with published results in cement science, assuming that the products formed with or without NaOH are substantially similar. For any cementitious material the strength is a function of the hydration time, generally increasing as the degree of hydration increases. However, the strength of the C_3S paste containing NaOH is found to be lower, although its hydration



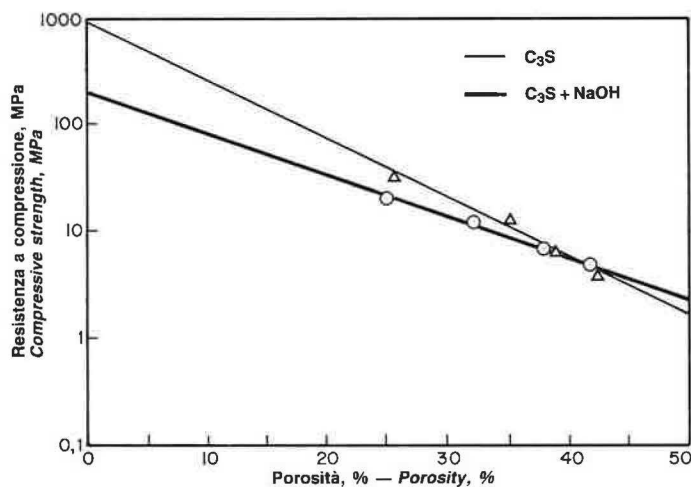
5 - Resistenza a compressione del C_3S contenente NaOH

5 - Compressive strength of C_3S containing NaOH



6 - Caratterizzazione della porosità del C_3S contenente NaOH

6 - Porosity characterization of C_3S containing NaOH

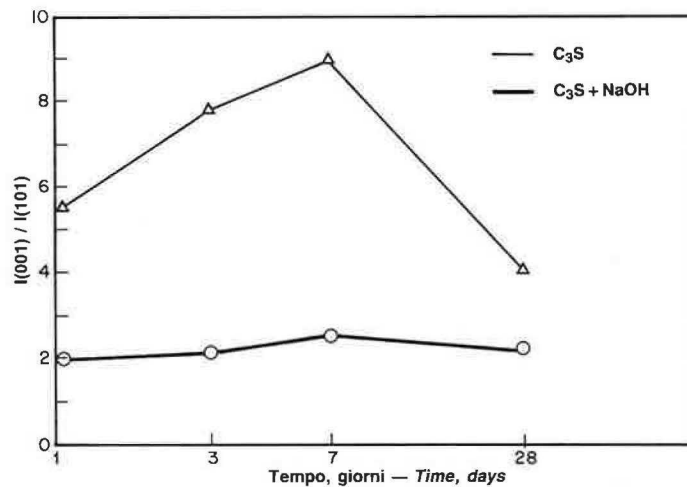

 7 - Resistenza a compressione vs. porosità per il C_3S contenente NaOH

7 - Compressive strength versus porosity of C_3S containing NaOH

zione sia maggiore di quello del campione di riferimento. Anche lo studio della struttura dei pori mostra un comportamento anomalo. In genere la resistenza aumenta col diminuire della porosità nel sistema di cemento idratato; la resistenza è in relazione lineare con la porosità, quando questa viene riportata graficamente in funzione del log della resistenza a compressione. Risultati tipici delle paste di C_3S , trattate e non, sono mostrati in fig. 7. Nelle curve porosità-resistenza delle due paste si ottengono due rette differenti. A pari porosità totale, la resistenza della pasta contenente NaOH è più bassa di quella del riferimento. Similmente, nelle paste con aggiunta di CaCl_2 i punti della relazione porosità-resistenza, sia per la pasta di riferimento che per quella additivata, non cadono sulla stessa linea [26]. In genere si è osservato che per le paste aventi stessa porosità ed ottenute nelle stesse condizioni, la preponderanza di pori più fini comporta resistenze maggiori, anche se in questo caso le paste contenenti NaOH pur avendo una maggiore quantità di pori fini danno resistenze inferiori. Tutte queste interferenze indicano che la microstruttura della pasta risultante dall'uso dell'NaOH è differente da quella del C_3S non trattato.

Dall'analisi XRD si è notato che il C_3S diminuisce gradualmente col procedere dell'idratazione in entrambe le paste. Si è però trovato che l'aggiunta di NaOH intensifica il processo di idratazione, come indicato dalla intensità integrata del picco del C_3S a $29\text{-}30^\circ 2\theta$ ai differenti tempi di idratazione.

Al fine di determinare se qualche differenza nel grado di orientazione dei cristalli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ compare nel campione trattato con alcali al procedere della idratazione, si sono paragonati i fattori di orientazione che includono il rapporto della intensità integrata del picco 001/101. La fig. 8 mostra una maggiore quantità di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ non orientata nella pasta contenente NaOH. Nella pasta di riferimento, l'orientazione preferenziale aumenta sino a 7 giorni quindi diminuisce, anche se a 28 giorni è ancora più alta che nel campione trattato con alcali.

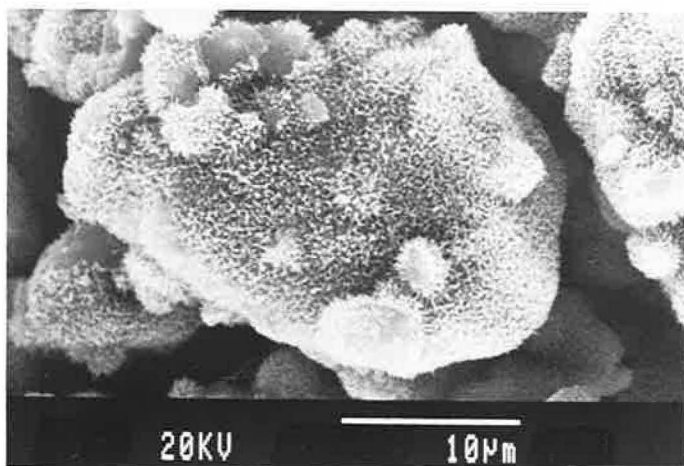

 8 - Fattore di orientazione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$

8 - Orientation factor of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

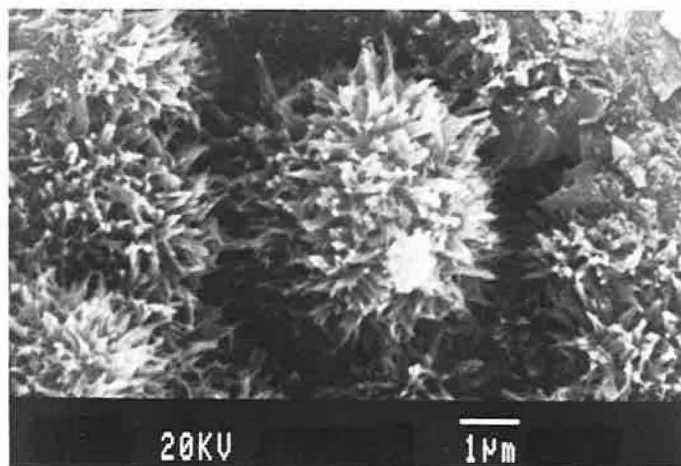
degree is higher than the reference. Pore structural studies also show some deviant behaviour. Generally, the strength increases as the porosity decreases in the hydrated cement system; strength is linearly related to porosity when plotted against the log of compressive strength. Typical results for the treated and untreated C_3S pastes are shown in Fig. 7. Two different lines are obtained in the porosity-strength curves for the two pastes. The strength of the NaOH-containing paste is lower than that of the reference at the same total porosity. Similarly, in pastes made with CaCl_2 admixture the points for the porosity-strength relationship for the reference paste and that containing the admixture do not fall on the same line [26]. It has generally been observed that for pastes obtained under same conditions and having the same porosity, the preponderance of fine pores results in higher strength, although in this case the pastes containing NaOH with a larger amount of fine pores yield lower strengths. All these inferences indicate that the microstructure of the paste resulting from the use of NaOH is different from that of the untreated C_3S .

From XRD analysis it was noted that C_3S decreases gradually in both the pastes with the progress of hydration. However, addition of NaOH was found to enhance the hydration process, determined from the integrated intensity of the C_3S peak at $29\text{-}30^\circ 2\theta$ at different ages of hydration.

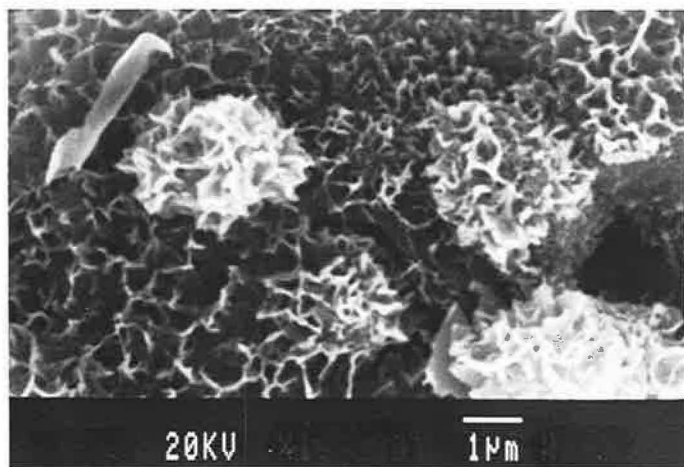
In order to determine whether any difference in the degree of orientation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals appears in the alkali treated sample with hydration age, the orientation factors comprising the ratio of the integrated intensity of 001/101 peak were compared. Fig. 8 shows a higher amount of unoriented $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the paste containing NaOH. In the reference paste the preferred orientation increases up to 7 days, then decreases, though even at 28 days it is still higher than in the alkali treated sample.



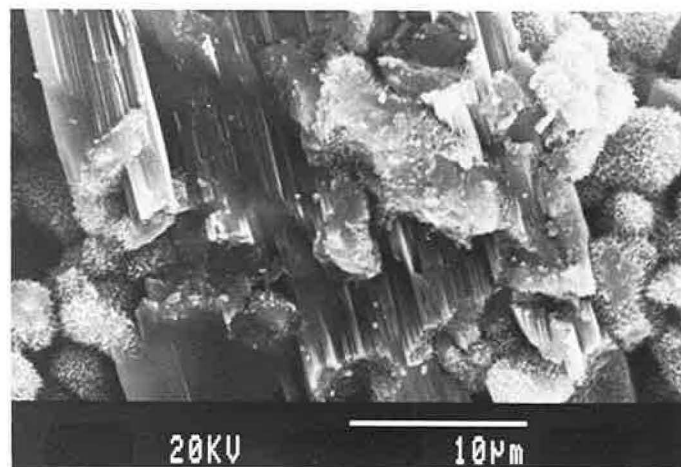
9 - Crescita di fibre corte sul C_3S a 7 giorni nella pasta pura
9 - Short fibers growing on C_3S at 7 days in the plain paste



10 - Tessitura incrociata di fibre nella pasta di riferimento a 28 giorni
10 - Interlocking texture of fibers in the reference paste at 28 days



11 - Morfologia reticolare del C-S-H nella pasta $\text{C}_3\text{S}+\text{NaOH}$ a 3 giorni
11 - Reticular morphology of C-S-H in the $\text{C}_3\text{S}+\text{NaOH}$ paste at 3 days



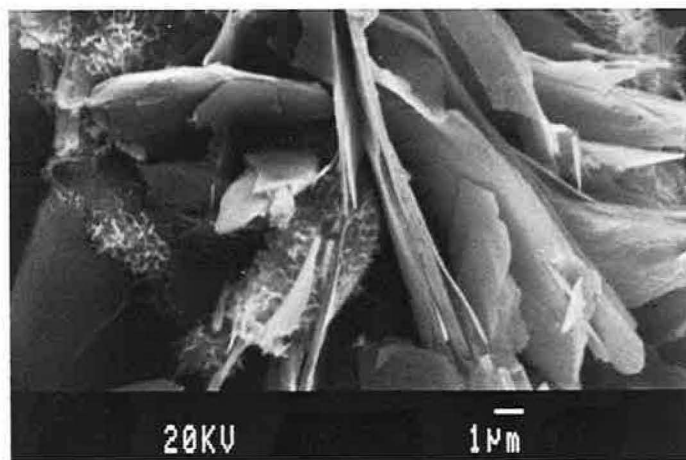
12 - Grandi cristalli tabulari di Ca(OH)_2 , del tipo a fascio, nella pasta di C_3S a 3 giorni
12 - Stacked type of large tabular Ca(OH)_2 crystals in the C_3S paste at 3 days

L'esame al microscopio elettronico a scansione dei provini di C_3S fratturati, idratati con e senza NaOH, mostra chiaramente nella pasta di riferimento l'emanazione a profusione di fibre corte dai cristalli di C_3S , come in fig. 9. Questo effetto è ulteriormente accentuato dal prolungamento dell'idratazione, finché a 28 giorni si sviluppa una tessitura di tipo incrociato (fig. 10). Al contrario, la pasta equivalente contenente NaOH mostra una formazione iniziale di struttura reticolare mal definita sui granuli di C_3S (fig. 11), spesso a grappoli differenziati, ad indicare una modifica della morfologia del CSH da parte degli alcali.

Anche la morfologia dell'idrossido di calcio è differente in modo evidente nelle due paste. Nelle paste di C_3S puro, si formano, nella fase iniziale (fig. 12), dei grandi cristalli ta-

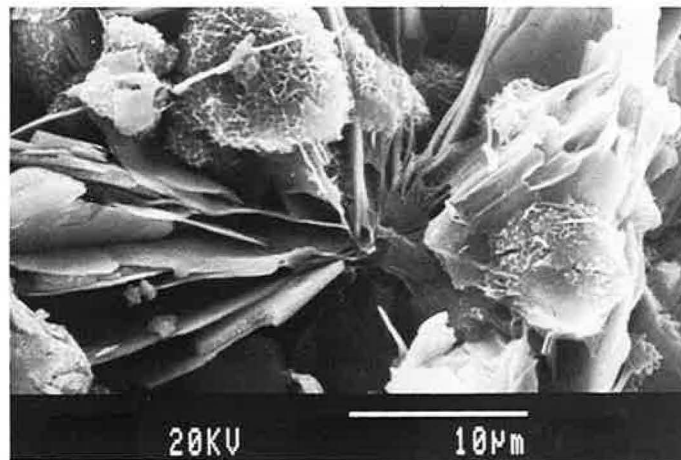
Scanning electron microscopic examination of fracture C_3S specimens hydrated with and without NaOH clearly showed that in the reference paste short fibers begin to emanate in profusion from the C_3S crystals, as in Fig. 9. This effect is further enhanced with hydration age, until at 28 days they develop an interlocking texture (Fig. 10). In contrast, the counterpart paste containing NaOH, shows an early formation of ill-defined reticular structure on C_3S grain (Fig. 11), often in differential clusters, indicating that alkali does modify the morphology of C-S-H.

Calcium hydroxide morphology is also distinctly different in the two pastes. In the plain C_3S paste, stacked type of large tabular Ca(OH)_2 crystals are formed at an early age (Fig. 12),



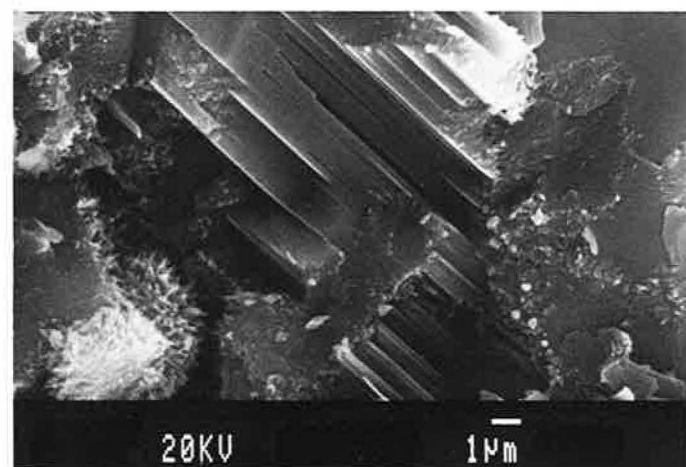
13 - Lamine sottili di Ca(OH)_2 nel C_3S trattato con alcali a 1 giorno

13 - Thin sheets of Ca(OH)_2 in the alkali treated C_3S at 1 day



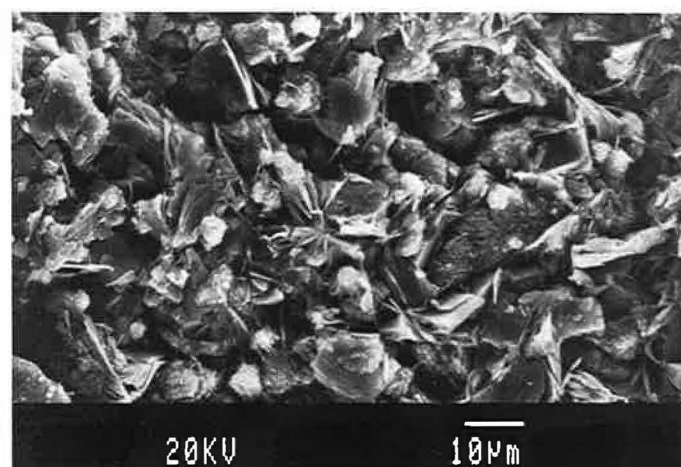
14 - Morfologia ad irradiazione delle lamine di Ca(OH)_2 nel C_3S trattato con alcali (7 giorni)

14 - Radiating morphology of Ca(OH)_2 plates in the alkali treated C_3S (7 days)



15 - Cristalli compatti di Ca(OH)_2 nella pasta di C_3S a 28 giorni

15 - Massive Ca(OH)_2 crystals in the C_3S paste at 28 days



16 - Configurazione a rosetta del Ca(OH)_2 e microstruttura della pasta nei provini trattati con NaOH a 28 giorni

16 - Rosette feature of Ca(OH)_2 and paste microstructure in the NaOH treated specimen at 28 days

bulari di Ca(OH)_2 sovrapposti, rispetto alle sottili lamine tipo ostia di Ca(OH)_2 dei provini in pasta trattata con alcali, come mostrato in fig. 13. Una morfologia del tipo a rosetta o a raggi di queste lamine (fig. 14) è comune in questa pasta. I cristalli compatti di Ca(OH)_2 nella pasta di C_3S non cambiano morfologia anche a 28 giorni, come mostrato in fig. 15, mentre le strutture a rosetta e di tipo laminare si sviluppano più tardi e rimangono come caratteristiche peculiari dei provini trattati con NaOH a questa scadenza. In fig. 16 sono evidenti le grandi lamine sottili di Ca(OH)_2 ed anche, forse, di CSH.

Una significativa diminuzione nella velocità dello sviluppo di resistenza nella pasta contenente NaOH rispetto al riferimento avviene dopo 7 giorni. La struttura a piatto nella pasta contenente NaOH sembra divenire più estesa a questa

as opposed to thin wafer-like sheets of Ca(OH)_2 in the alkali-treated paste specimen, shown in Fig. 13. Radiating or rosette-like morphology of these sheets (Fig. 14) is not uncommon in this paste. The massive Ca(OH)_2 crystals in the C_3S paste, do not change in morphology, even at 28 days, as evidenced in Fig. 15, whereas the rosette and sheet-like structures develop further, and remain as prominent features in the NaOH treated specimen at this age. In Fig. 16 the large thin plates of Ca(OH)_2 and possibly also of C-S-H is evident.

A significant decrease in the rate of strength development in the paste containing NaOH with respect to the reference occurs after 7 days. The platy structure in the NaOH containing paste appears to become more extensive at this age.

scadenza. I legami tra gli elementi possono indebolirsi e diminuire come numero rispetto a quelli esistenti tra la struttura reticolare o aghiforme ad elevato sviluppo superficiale, con conseguente diminuzione di resistenza.

È normale che i cristalli tabulari compatti di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nelle paste di C_3S puro favoriscano un più alto grado di orientazione delle corrispondenti lamine sottili presenti nelle paste contenenti NaOH. È possibile che la microstruttura globale dei provini trattati con NaOH, rappresentata dai granuli del C_3S che si idrata e dalla struttura a rosetta ed a lamine sottili, sia meccanicamente più debole della struttura granulare o di tipo a blocco delle paste di C_3S senza NaOH. In altre parole, la struttura a « schedario » è meno stabile al carico meccanico del CSH fibroso intrecciato delle paste di C_3S prive di NaOH. Anche se il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nel cemento/calcestruzzo è in genere ritenuto una causa intrinseca di debolezza, questo studio ipotizza che il suo fattore di orientazione svolga un ruolo importante per quanto concerne la resistenza. È anche chiaro che il cammino capillare nelle paste con NaOH è interrotto dalle lamine sottili di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, il che influenza la distribuzione dei pori, essendo quelli più fini prevalenti nei provini trattati con NaOH.

Numerosi ricercatori hanno anche riportato che avvengono dei cambiamenti nella morfologia della pasta con NaOH. La morfologia è descritta in vario modo, come struttura aperta, stato eterogeneo, grossolana, fibrosa, a lastra etc... [1, 28].

Prove dell'inglobamento di Na nel reticolo dell'idroprodotto sono state ottenute anche dalla linea di scansione a raggi X della superficie lucidata dei provini, trattati con alcali, a 7 giorni. Sul granulo non idratato (fig. 17a) il rapporto Ca/Si è alto e non c'è indizio di presenza di Na. Similmente, il Na è assente in un vicino granulo di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fig. 17b). Sulla fase CSH esiste però una indicazione precisa della presenza di Na (fig. 17c). Prove della presenza di Na nella fase CSH sono state ottenute anche da altri autori [19, 29, 30, 31].

I risultati basati su studi chimici e morfologici indicano che gli ioni Na influenzano la velocità di idratazione e la morfologia della pasta di C_3S che si idrata, possibilmente alterando la velocità di crescita del CSH sulla superficie in idratazione. Ciò cambierebbe la permeabilità del C_3S in idratazione, incrementando in tal modo la velocità di reazione. La velocità di soluzione del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ può influenzare la velocità della sua crescita ed anche la morfologia. La minore resistenza delle paste con NaOH può essere attribuita ai deboli legami tra le lastre sottili di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che sommergono la fase CSH, anche se la porosità delle paste è la stessa, indipendentemente dalla presenza o meno di NaOH. Il fatto che il CSH nella pasta trattata con NaOH contenga Na ed abbia una microstruttura differente spiega perché la relazione tra porosità e resistenza delle due paste non è accomunata dalla stessa linea. Queste due paste hanno infatti matrici differenti. Non è evidente con immediatezza perché la pasta con NaOH abbia una maggiore quantità di pori fini, anche se esi-

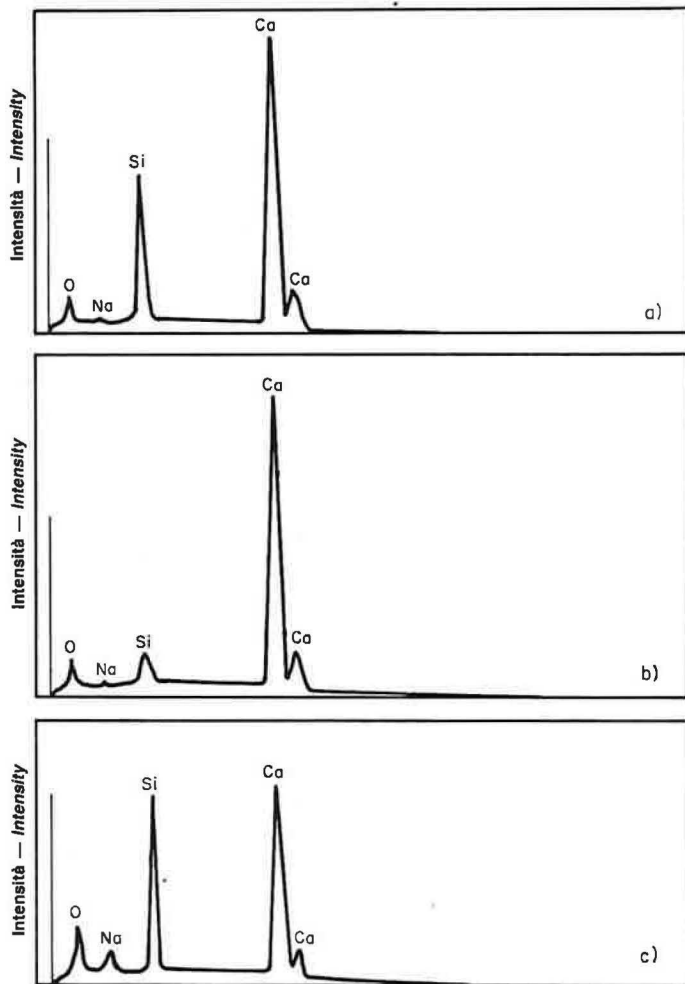
The bonds between the plates may be weaker, and fewer in number than those occurring between the high surface, acicular or reticular structure, which may result in lower strength.

It is obvious that the massive tabular $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals in the plain C_3S pastes foster a higher degree of orientation than the corresponding thin sheets in the NaOH containing pastes. It is possible that the overall microstructure of the NaOH treated specimens, represented by hydrating C_3S grains and separated by thin sheets and rosette-like structure, is mechanically weaker than the granular or block-like structure in the C_3S pastes without NaOH. In other words, the « card house » structure is less stable to mechanical loading than the interlinked fibrous C-S-H in the pastes without NaOH. Though $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement/concrete, in general, is said to be an inherent cause of weakness, this study suggests that its orientation factor plays an important role as far as strength is concerned. It also appears that the capillary path in the pastes with NaOH is interrupted by the thin sheets of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which influences the distribution of pores, finer pores being more prevalent in the NaOH treated specimens.

Several investigators have also reported that changes occur in the morphology of the paste with NaOH. The description of the morphology is variously described as open structure, heterogeneous state, coarse, fibrous, platy, etc. [1, 28].

Evidence of Na incorporation in the lattice of the hydrated product was also obtained from X-ray line scan of the polished surface of the 7-day alkali treated specimen. On the unhydrated grain (Fig. 17a) the Ca/Si ratio is high and there is no evidence for the presence of Na. Similarly, Na is absent in a neighbouring $\text{Ca}(\text{OH})_2$ grain (Fig. 17b). On the C-S-H phase however, there is a definite indication for the presence of Na (Fig. 17c). Evidence for the presence of Na in the C-S-H phase was also obtained by others [19, 29, 30, 31].

The results based on chemical as well as morphological studies indicate that Na ions affect the rate of hydration and morphology of the hydrated C_3S paste, possibly by influencing the rate of growth of C-S-H on the hydrating surface. This would change the permeability of the hydrating C_3S and thus increase the rate of reaction. The rate of dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ may influence the rate of its growth and also the morphology. The lower strength of the paste in the presence of NaOH may be ascribed to the weak bonds between the thin plates of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ engulfing the C-S-H phase, although the porosity of the paste with or without the NaOH is the same. The fact that C-S-H in the NaOH-treated paste contains Na and has different microstructure explains why the relationship between porosity and strength for the two pastes does not fall on the same line. In fact, these two pastes have different matrices. It is not immediately evident why the paste with NaOH has a larger amount of finer pores,



17 - Spettri a raggi X del C_3S idratato a 7 giorni in presenza di NaOH. a: granulo non idratato; b: calce; c: C-S-H

ste la possibilità che le strutture reticolari unitamente alla presenza di lastre sottili favoriscano questo effetto.

CONCLUSIONI

L'aggiunta di un 3% di NaOH accelera l'idratazione del silicato tricalcico non solo perché riduce il periodo di induzione ma anche perché assicura una più alta velocità almeno sino a 28 giorni.

La porosità totale della pasta con o senza NaOH è simile per ogni scadenza di idratazione. La pasta con NaOH presenta però una maggiore quantità di pori fini.

La pasta di riferimento include essenzialmente fibre collegate e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tabulare e compatto, mentre la pasta con aggiunta di NaOH consiste principalmente di lamine sottili.

In presenza di NaOH esiste la prova di un inglobamento di ioni Na nella fase CSH.

L'effetto accelerante dell'NaOH può comportare la formazione di un CSH metastabile (contenente Na) sulla superficie di idratazione, con una minore resistenza all'adesione

although a possibility exists that the reticular structure as well as the presence of thin plates promotes this effect.

CONCLUSIONS

The addition 3% NaOH accelerates the hydration of tricalcium silicate not only by reducing the induction period, but also by maintaining the higher rate up to at least 28 days.

The total porosity of the paste with or without NaOH is similar at any particular period of hydration. The paste with NaOH has however, a larger amount of finer pores.

The reference paste comprises mainly interlocking fibers and massive tabular $\text{Ca}(\text{OH})_2$, whereas the paste formed with NaOH addition consists mainly of thin plates.

In the presence of NaOH there is evidence for the incorporation of Na ions in the C-S-H phase.

The accelerating effect of NaOH may involve the formation of a metastable C-S-H (containing Na) on the hydrating surface.

quando paragonato al tipo fibroso che si forma normalmente in assenza di additivi.

Anche se fino a 7 giorni le resistenze sono quasi le stesse, dopo 7 giorni la resistenza della pasta di riferimento è significativamente più alta di quella della pasta contenente NaOH.

La minore resistenza della pasta contenente NaOH può essere dovuta alla debole forza di legame tra i piani a basso sviluppo superficiale. Nel campione di riferimento, si sviluppa una resistenza maggiore per la natura fibrosa della matrice.

In questo studio si è fatto uso di C_3S triclino. È possibile che le altre forme polimorfe, come il monoclinico ed il trigonale, diano risultati leggermente differenti per le loro diverse configurazioni atomiche.

Anche se questi risultati gettano nuova luce sull'influenza dell'NaOH sull'idratazione del C_3S , sono necessari ulteriori studi su altri composti alcalini aggiunti in varie proporzioni, per una comprensione più completa del meccanismo che ha luogo durante l'idratazione del cemento.

* * *

Gli autori desiderano ringraziare G.M. Polomark, R. Myers e E. Quinn per la loro assistenza sperimentale.

Gennaio 1992

face with lower adhesive strength compared to the fibrous type normally formed in the absence of additives.

Although up to 7 days the strengths are nearly the same, after 7 days the strength of the reference paste is consistently higher than that of the paste containing NaOH.

The lower strength of the paste containing NaOH may be due to the poor bond strength between the low surface area plates. In the reference, higher strength develops due to the fibrous matrix.

A triclinic C_3S was used for this study. It is possible that other polymorphic types, such as monoclinic and trigonal C_3S may yield somewhat different results because of their different atomic configurations.

Although the present results throw new light on the influence of NaOH on C_3S hydration, further studies using other alkaline compounds in varying proportions are required for a more comprehensive understanding of the mechanism that takes place during cement hydration.

* * *

The authors would like to thank the following for their experimental assistance: G.M. Polomark, R. Myers and E. Quinn.

January, 1992

Institute for Research in Construction, National Research Council of Canada - Ottawa, Canada K1A 0R6.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 31 Dicembre 1993.

Discussion on this Paper is open until 31st December 1993.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] JAWED I., SKALNY J.: « *Cement and Concrete Research* », 8, 37-52, 1978.
- [2] CHATTERJEE A.K.: pp. 203-263 (S.N. GHOSH (Ed.)), *Advances in Cement Technology*, Pergamon Press, U.K., pp. 804, 1983.
- [3] CHATTERJEE A.K.: *World Cement Technology*, 10, 124, 127-128, 1979.
- [4] ODLER I.: *Materials & Structures*, 24, 143-157, 1991.
- [5] JAWED I., SKALNY J.: *Cement and Concrete Research*, 7, 719-730, 1977.
- [6] KNOFEL D.: *Silikattechnik*, 22, 262-265, 1971.
- [7] SCHMITT-HENCO C.: *Zement Kalk Gips*, 26, 63-66, 1973.
- [8] OSBAECK B.: *Zement Kalk Gips*, 32, 72-77, 1979.
- [9] OSBAECK B., JOENS E.S.: Proc. 7th Inter. Cong. Cement Chem., Parigi - Paris, Vol. 4., pp. 514-519, 1980.
- [10] ABDUL-MAULA S., ODLER I.: *World Cement Technology*, 13, 216-222, 1982.
- [11] JAWED I., SKALNY J.: *World Cement Technology*, 14, 325-330, 1983.
- [12] STRUNGE J. et al.: *Zement Kalk Gips*, 38, 150-158, 1985.
- [13] GOUDA G.R.: Proc. 8th Inter. Congr. Cem. Chem., Rio de Janeiro, Vol. II, pp. 234-239, 1986.
- [14] RICHARTZ W.: *Zement Kalk Gips*, 39, 678-687, 1986.
- [15] SUDOH G., MORI H.: Rev. 15th Gen. Meeting of Cement Association of Japan, p. 43, 1961.
- [16] MORI H.: *Ibid.*, p. 33, 1971.
- [17] MORI H.: *Ibid.*, p. 58, 1969.
- [18] MORI H. et al.: Proc. Intl. Cong. Cem. Chem., Mosca - Moscow, Suppl. Paper, 1974.

- [19] YOSHI T., SUDOH G.: Rev. 13th Meeting, Cem. Association of Japan, p. 16, 1959.
- [20] SHEKIN A.E. et al.: Proc. Intl. Cong. Cem. Chem., Mosca - Moscow, Suppl. Paper, 1974.
- [21] KALOUSEK G.L.: *J. Res. NBS*, 32, 285-302, 1944.
- [22] USHEROV-MARSHAK A.V., URZHENKO A.M.: Proc. 6th Int. Cong. Cem. Chem., Mosca - Moscow, Suppl. Paper, 1974.
- [23] KUATBAEV K.K. et al.: *Vestn. Akad. Nauk. Kaz.*, 28, 58, 1972.
- [24] GARTNER E.M., GAIDIS J.M.: pp. 95-123 in « Materials Science of Concrete », by J. SKALNY (Ed.), *American Ceramic Society, USA*, p. 334, 1989.
- [25] STADELMANN C., WIEKER W.: *Il Cemento*, 4, 203-210, 1985.
- [26] RAMACHANDRAN V.S.: Calcium Chloride in Concrete, Applied Science Publishers, U.K., pp. 216, 1976.
- [27] TRAETTEBERG A., RAMACHANDRAN V.S.: *J. App. Chem. Biotech.*, 24, 157-170, 1974.
- [28] MCPHEE D., LUKE K., GLASSER F., LACHOUSKI T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72, 646-654, 1989.
- [29] STADE H.: *Cement and Concrete Research*, 19, 802-810, 1989.
- [30] BROWN P.W.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 73, 457-461, 1990.
- [31] BHATTY M.S.Y., GREENING N.R.: Proc. 4th Conf. Effect of Alkalies in Cement and Concrete, Purdue Univ., pp. 87-111, 1978.

Ricerche fisico-chimiche e microstrutturali dell'effetto dell'NaOH sull'idratazione del $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - Riassunto - Il silicato tricalcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ o C_3S) è stato idratato con un rapporto acqua/solido di 0,4 per diversi tempi fino a 28 giorni in presenza di una percentuale di NaOH pari al 3%. L'idratazione è stata seguita attraverso la determinazione dei contenuti di idrossido di calcio e di acqua non evaporabile, come anche attraverso lo sviluppo di calore. Le caratteristiche fisiche, come la resistenza meccanica, la struttura dei pori e la microstruttura, sono state misurate a 1, 3, 7 e 28 giorni di idratazione. L'idrossido di sodio incrementa la velocità di idratazione del silicato, risultando, a 28 giorni, da 15 al 20% più alta di quella del campione di riferimento. Anche se i valori di porosità totale del campione trattato con NaOH e del riferimento sono quasi uguali a tutte le scadenze di idratazione, la pasta contenente NaOH presenta una maggiore aliquota di pori più fini. I valori di resistenza sono quasi gli stessi sino a 7 giorni ma differiscono significativamente dopo questa scadenza, risultando il valore del riferimento più alto del 50% di quello della pasta trattata con NaOH a 28 giorni. Esiste una marcata differenza tra le morfologie delle due paste. Mentre il campione di riferimento contiene fibre fra loro collegate e sovrapposte di idrossido di calcio compatto, il campione trattato con alcali sviluppa una struttura reticolare a lamine sottili. Si è riusciti a mettere in evidenza l'inglobamento di Na nelle paste contenenti NaOH.

Physico-chemical and microstructural investigations of the effect of NaOH on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - Synopsis - Tricalcium silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ or C_3S) was hydrated at a water/solid ratio of 0,4 for different periods up to 28 days in the presence of 3% NaOH. Hydration was followed by determining the calcium hydroxide and non-evaporable water contents, as well as by the heat development. Physical characteristics such as strength, pore structure and microstructure were also determined at 1, 3, 7 and 28 days of hydration. Sodium hydroxide increased the rate of hydration of the silicate, being 15-20% higher with respect to the reference at 28 days. Though the total porosity of the sample treated with NaOH as well as that of the reference was about the same at all ages of hydration, the paste containing NaOH contained a larger amount of finer pores. The strength values were almost the same up to 7 days, but differed significantly after this period, the value for the reference being 50% higher than the NaOH-treated paste at 28 days. There is a marked difference between the morphologies of the pastes. Whereas the reference sample contains interlocking fibres and stacked type of massive calcium hydroxide, the alkali-treated sample develops a reticular and thin platy structure. Evidence of Na incorporation in the pastes containing NaOH was obtained.

Recherches physico-chimiques et microstructurelles de l'effet de l'NaOH sur l'hydratation du $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - Résumé - Le silicate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_3S) a été hydraté avec un rapport eau/solide de 0,4 pour temps différents jusqu'à 28 jours en présence d'un pourcentage de NaOH égal à 3%. L'hydratation a été suivie par la détermination des contenus de hydroxyde de calcium et d'eau non évaporable, comme également par le développement de la chaleur. Les caractéristiques physiques, la résistance mécanique, la structure des pores ainsi que la microstructure, ont été mesurées après 1, 3, 7 et 28 jours d'hydratation. L'hydroxyde de sodium augmente la rapidité d'hydratation du silicate, qui résulte à 28 jours de 15% à 20% plus élevée par rapport à la rapidité de l'échantillon de référence. Même si les valeurs de porosité globale de l'échantillon traité avec NaOH et celui auquel on fait référence sont presque les mêmes à toutes les échéances d'hydratation, la pâte contenant NaOH présente un pourcentage plus élevé de pores plus fines. Les valeurs de résistance sont pratiquement les mêmes jusqu'à 7 jours mais elles sont nettement différentes après cette échéance. A 28 jours, la valeur de référence est plus élevée du 50% par rapport à celle de la pâte traitée avec NaOH. Il y a une différence nette entre les morphologies des deux pâtes. L'échantillon de référence contient des fibres liées entre elles et entassées d'hydroxyde de calcium compacte; l'échantillon traité avec alcali développe une structure réticulaire plate et fine. On a réussi à mettre en évidence l'entraînement de Na dans les pâtes contenant NaOH.

Chemisch-physische und mikrostrukturelle Untersuchung der NaOH Wirkung auf die Hydratation des $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - Zusammenfassung - Das Tricalciumsilicat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ oder C_3S) ist in einem Verhältnis von 0,4 Wasser/Feststoff eine gewisse Zeit und bis zu 28 Tagen in Anwesenheit eines Prozentsatzes von NaOH gleich 3% hydratisiert worden. Die Hydratation ist durch die Bestimmung des Gehaltes an Calciumhydroxid und nicht evaporierbares Wasser, sowie durch die Wärmeentwicklung verfolgt worden. Die physischen Eigenschaften, die mechanische Festigkeit, die Porenstruktur und die Mikrostruktur, sind nach 1, 3, 7 und 28 Tagen Hydratation, gemessen worden. Das Natriumhydroxid erhöht die Hydratationsgeschwindigkeit des Silicats, nach 28 Tagen liegt es 15-20% höher als die Bezugsprobe. Selbst wenn die Werte der totalen Porosität der mit NaOH behandelten Probe sowie der Bezugsprobe fast in allen Hydratationsfristen gleich sind, so hat die NaOH enthaltende Paste einen höheren Prozentsatz an feineren Poren. Bis zu 7 Tagen sind die Festigkeitsswerte fast alle gleich, aber nach dieser Frist sind sie sehr unterschiedlich; nach 28 Tagen liegt der Bezugswert 50% höher als die mit NaOH behandelten Pasten. Es gibt einen deutlichen Unterschied des Gewebes (Morphologie) der beiden Pasten. Während die Bezugsprobe untereinander verbundene und mit kompaktem Calciumhydroxid dominierende Fasern enthält, entwickelte die mit Alkalien behandelte Probe eine flache und feine Gitterstruktur. Man konnte also die Na-Bildung in den NaOH enthaltenen Pasten, unterstreichen.