

Faza C-S-H, stan zagadnienia. Część 2

C-S-H phase, state of the art. Part 2

3. Rentgenograficzne badania fazy C-S-H

Faza C-S-H jest „prawie bezpostaciowa” wówczas, gdy daje tylko trzy linie na rentgenogramie, mniej lub bardziej rozmyte. W tym materiale, nazywanym dawniej „żelem tobermorytowym” (11), występuje tylko uporządkowanie bliskiego zasięgu. Materiałem „semikrystalicznym” nazywamy fazę C-S-H (I), której rentgenogram, ze względu na zbyt małą liczbę linii lub ich wyraźne rozmycie, wskazuje na brak pełnego trójwymiarowego uporządkowania.

C-S-H (I) daje rentgenogram, którego linie odpowiadają dwuwymiarowej, centrowanej sieci ortogonalnej: $a = 560$, $b = 360$ pm. Na rentgenogramie może, lecz nie musi, występować silna linia podstawowa w zakresie 0,9-1,4 nm. Uważało się, że ta faza jest zaburzoną formą tobermorytu (34). C-S-H (II) jest jeszcze bardziej zmienny niż C-S-H (I), zwykle o jeszcze niższym stopniu krystaliczności od tego ostatniego. C-S-H (II) o wyższym stopniu krystaliczności tworzy się w zaczynach C_3S lub βC_2S i daje wówczas rentgenogram podobny do C-S-H (I) z największą wartością d około 0,9 nm (11). Taylor (34) uważał, że jest ona zbliżona do 1,0 nm tobermorytu, udało się bowiem uzyskać rentgenogramy zawierające linie dla d 0,307, 0,280 i 0,183 nm.

Nonat (34) stwierdził, że rentgenogramy fazy C-S-H w całym zakresie zmian stosunku C/S przypominają rentgenogram 1,4 tobermorytu. Stoi on na stanowisku, że C-S-H jest krystaliczny, tylko wielkość krystalitów jest bardzo mała.

3. C-S-H X-ray examination

C-S-H is “almost amorphous” when on its X-ray pattern only three lines are present, more or less broadened. In the structure of this material called formerly “Tobermorite gel” (11) only small distance ordering exists. We call C-S-H I “semicrystalline” material which X-ray pattern, on account of small number of reflections and their broadening, shows lack of full tridimensional ordering. C-S-H (I) gives X-ray pattern on which peaks correspond two dimensional, centered orthogonal lattice $a = 560$ pm, $b = 360$ pm

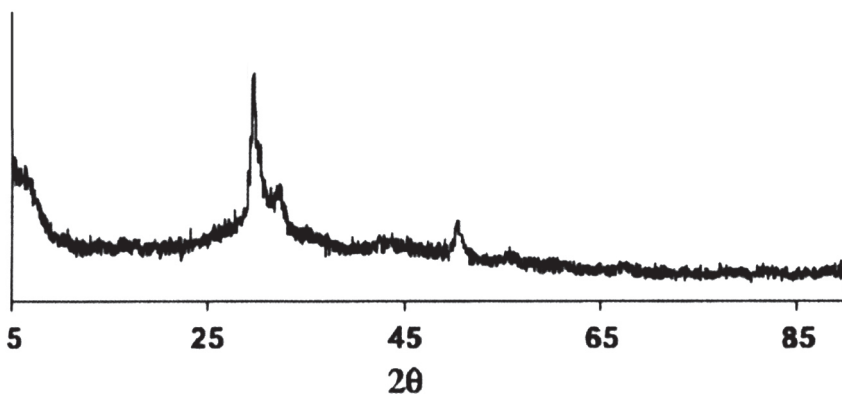
On the X-ray pattern can, but does not must appear strong basic line in the range 0.9-1.4 nm. It was admitted that this phase is disordered tobermorite (33). C-S-H (11) is even more changeable than C-S-H (1), always with even smaller crystallinity than the last. C-S-H (II) of higher degree of crystallinity is formed in the C_3S or βC_2S pastes and in this case gives X-ray powder pattern similar to C-S-H (1) with the highest d value around 0.9 nm (11). Taylor (33) stated, that C-S-H are attributed the picks at 0.27 – 0.31 nm and the somewhat sharper one at 0.182 nm. In his opinion it is close to 1.0 nm tobermorite.

Nonat (34) found, that X-ray patterns of C-S-H in the whole range of C/S ratio changes reminds X-ray pattern of 1.4 tobermorite [Fig. 7]. He stated that C-S-H is crystalline, but the crystallites are very small.

4. Studies of anionic sublattice

With the trimethylsilylation method it was found that the C-S-H phase is composed principally of dimers $[Si_2O_7]$ and small amount of greater anions named generally polymers (35). It does not contain trimers or ring tethramers. The average anion length is increasing with hydration time. In 1981 the presence of pentamers $[Si_5O_{16}]$ was found (36).

Great progress in the domain of anion network was due to NMR of ^{29}Si (37). This method has this advantage, that as purely physical has



Rys. 7. Rentgenogram fazy C-S-H podany przez Nonata (34)

Fig. 7. Powder X-ray pattern of C-S-H after Nonat (34)

4. Badania podsięci anionowej

Zastosowanie trimetylosilowania pozwoliło na ustalenie, że faza C-S-H składa się głównie z dimerów [Si_2O_7] i małej ilości większych anionów, zwanych ogólnie polimerami (35). Nie zawiera natomiast w zasadzie trimerów lub pierścieniowych tetramerów. Średni rozmiar anionu rośnie w czasie hydratacji. Ostatnio stwierdzono występowanie w łańcuchach pentamerów [Si_5O_{16}] (36).

Znaczny postęp w zakresie badania budowy anionu przyniosło zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego ^{29}Si (37). Metoda ta ma tę zaletę, że jako czysto fizyczna nie wpływa na strukturę anionu. Daje ona informację o otoczeniu atomów Si, Q_0 , Q_1 , Q_2 ... oznaczają rodzaje anionów krzemotlenowych określone liczbą mostków tlenowych, to jest liczbą połączonych tetraedów. Q_0 – pojedyncze tetraedry, Q_1 – dimery, Q_2 – środkowy tetraedr elemencie łańcucha (up w trimerze), Q_3 – tetraedr mostkujący, Q_4 – sieć trójwymiarowa złożona z tetraedów. Q_1 wraz z Q_2 , lecz przy braku Q_3 i Q_4 , oznaczają pojedyncze łańcuchy, ewentualnie pojedyncze pierścienie. Przypuszcza się, że w fazie C-S-H występują głównie dimery, a stopniowo, głównie ze spadkiem stosunku C/S, pojawiają się pentamery i oktamery, których ilość rośnie w czasie hydratacji. W zaczynach przechowywanych w wyższych temperaturach mogą występować większe elementy strukturalne. W C-S-H występują więc łańcuchy złożone z $(3n-1)$ tetraedów (38).

Mniej więcej w ostatnich dwudziestu latach od opublikowania przez Grutzeka et al. (37) wyników badań fazy C-S-H za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego, zaznaczył się wyraźny postęp w poznaniu budowy tej fazy. Wprawdzie w dalszym ciągu uważa się, że podstawą jej budowy jest podsięć kationowa tworząca warstwy oktaedrowe CaO_6 (liczba koordynacyjna może również wynosić 7), która decyduje o sposobie kondensacji anionów krzemotlenowych jak to już wykazał Bielów (39), to jednak potwierdzono doświadczalnie występowanie odcinków łańcuchów o różnej długości. Do warstw oktaedrowe CaO_6 dobrze pasują łańcuchy wollastonitowe (38) [porównaj rysunek 1], wykazujące trójprzemienną budowę (z niemieckiego: „dreierketten”), które otaczają warstwy oktaedrowe z obu stron. Dwa sąsiednie tetraedry są skoordynowane przez jony wapniowe znajdujące się w warstwie CaO_6 , podczas gdy trzeci, nazywany tetraedrem mostkującym, łączy dwa sąsiednie dimery Si_2O_7 . Brak niektórych tetraedrowe mostkujących w łańcuchu, a więc występowanie ich odcinków o różnej długości: dimery, pentamery, oktamery, [ogólnie według Taylora (38) $3n-1$ tetraedrowe] pozwala na wyjaśnienie zmiennego stosunku C/S w fazie C-S-H. Jednak za pomocą tej hipotezy, potwierdzonej zresztą badaniami za pomocą NMR, nie można objaśnić całego zakresu zmian tego stosunku, a jedynie do $C/S = 1,25$.

Z tego powodu powstało kilka hipotetycznych modeli starających się rozwiązać ten problem. Najstarszy był model rozpatrujący fazę C-S-H jako roztwór stały $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w tobermorycie (40). Drugi z kolei upatrywał fazę C-S-H jako zdefektowaną strukturę 1.4 tobermoritu i obecność jonów Ca^{2+} i OH^- pomiędzy warstwami (41). Na Kongresie w Rio de Janeiro Taylor (38) zaproponował model C-S-H oparty na dwóch skrajnych członach 1,4 nm tobermorycie – dla C-S-H

no influence on anion structure. It gives informations about the Si coordination and Q_0 , Q_1 , Q_2 ... mean the kind of silicate anions, defined by the number of oxygen bridges e.g. the number of linked tetrahedra. Q_0 – single tetrahedra, Q_1 – dimers, Q_2 – middle tetrahedron in chain element [for example in trimer], Q_3 – bridging tetrahedron, Q_4 – three-dimensional lattice composed of tetrahedra. Q_1 together with Q_2 , but with lack of Q_3 and Q_4 means single chains, or single rings. It is admitted, that the C-S-H structure is composed principally of dimers and with decreasing C/S ratio pentamers and octamers can be formed, which share can increase with curing time. In the pastes matured at higher temperature longer elements of chains can appear. Then C-S-H is composed of chains elements having $(3n-1)$ tetrahedra (38). During the later twenty year after appearing Grutzek et al. (37) paper presenting the NMR study of C-S-H the great progress in understanding of the structure of this phase was achieved. Indeed, it is continuously admitted, as Bielów (39) has shown, that the main element in the structure is the cations sublattice forming the layers of octahedra CaO_6 (coordination number can be also 7) which determine the condensation degree of silicate anions, but the appearance of sections of chains of different length was experimentally confirmed. To the layers of CaO_6 octahedra the wollastonite chains are sheared (38) [see Fig. 1] which are linked so as to repeat every third tetrahedron, thus called from German language “dreierketten”. They surround the octahedra layers from both sides and bond oxygen atoms. Two adjacent tetrahedra are coordinated by calcium ions belonging to the CaO_6 sheets, but the third, called bridging tetrahedron, links two adjacent dimers Si_2O_7 . The lack of some bridging tetrahedra in the chain, thus the appearance of different length chain sections: dimers, pentamers, octamers – generally according to Taylor (38) $3n-1$ tetrahedra – allows to explain the changeable C/S ratio of C-S-H. However, with this hypothesis, after all confirmed with the NMR studies, the whole changes of this ratio cannot be explained, but only till $C/S = 1.25$.

For this reason there are some hypothetical models trying to resolve this problem. The eldest was the model treating the C-S-H phase as the solid solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in tobermorite (40). The second was considering C-S-H as the structure of defected 1.4 tobermorite with the presence of Ca^{2+} and OH^- ions between the layers (41). During the Rio Congress Taylor (38) proposed the C-S-H model consisting of two extreme members i.e. 1.4 nm tobermorite – for C-S-H I and jennite for C-S-H II. In tobermorite two oxygens of nonbridging tetrahedra are linked by calcium ions (42), whereas in jennite only one oxygen is linked by calcium ion from the sheet and second by hydroxyl ion (43). In the last structure the charges of calcium ions of the sheet are then balanced by OH^- groups, and the protons in silanol groups SiOH are replaced by calcium ions. 1.4 tobermorite will have the formula $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2\text{O}$ which gives the C/S ratio = 0.66, but jennite $\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ which gives the C/S ratio = 1.5. The structure of tobermorite is composed of central Ca-O layer in which all oxygen atoms are linked with silicate chain of empirical formula $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$. In jennite structure only some oxygen atoms are linked with $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$ chain, the rest being OH groups. According to Taylor (44) both phases can coexist in ill

I i jennicie - dla C-S-H II. W tobermorycie dwa tleny tetraedrów nie mostkowych są skoordynowane przez jony wapniowe (42), podczas gdy w jennicie tylko jeden tlen jest skoordynowany przez jon wapniowy z warstwy, a drugi przez jony hydroksylowe (43). W tej ostatniej strukturze ładunki jonów wapniowych w warstwie są więc zrównoważone przez grupy OH⁻, a protony w grupach silanolowych SiOH są zastąpione przez jony wapniowe. 1,4 nm tobermoryt będzie miał wzór $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ co odpowiada stosunkowi C/S = 0,66, natomiast jennit $\text{Ca}_9\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ co daje stosunek C/S = 1,5. Struktura 1,4 tobermorytu składa się z centralnej warstwy Ca-O, w której wszystkie atomy tlenu są połączone z łańcuchem krzemianowym o wzorze empirycznym $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$. W strukturze jennitu tylko niektóre atomy tlenu łączą się z łańcuchem $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$, reszta stanowi grupy OH. Według Taylora (44) obie fazy mogą współistnieć w źle uporządkowanej strukturze i wysuwa on przypuszczenie, że w obu rodzajach warstw brak znacznej liczby tetraedrów, co powoduje powstanie łańcuchów złożonych z 2, 5, 8, ..., (3n-1) tetraedrów. Za tą hipotezą przemawiają warunki powstawania fazy C-S-H, budowa anionu krzemotlenowego, stosunek H₂O/Ca i gęstość dla różnych warunków suszenia, krzywe TG, linie na dyfraktogramach, dyfrakcja elektronowa, w końcu zakres stosunku Ca/Si, znajdujący doświadczalnie za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej.

Taylor (44) wysunął hipotezę, że przez usunięcie ze struktury tobermorytu części lub wszystkich tetraedrów mostkujących można otrzymać strukturę C-S-H I, a wykonując tę samą operację w przypadku jennitu strukturę C-S-H II. Te operacje dają następujące wzory krańcowe, po usunięciu wszystkich tetraedrów mostkujących: $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C/S = 1,25) i $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C/S = 2,2). Taylor dalej wysuwa przypuszczenie, że w miarę dojrzewania zaczynu ta złożona z dwóch struktur budowa ulega zanikowi w wyniku wzajemnego oddziaływania, dając pośredni skład, zbliżony strukturalnie do jennitu. Ostatnio Taylor (44) wysunął przypuszczenie, że podobne do tobermorytu i jennitu obszary mogą być dosyć dowolnie ograniczone i przenikać się wzajemnie, nawet w pojedynczych warstwach. U podstaw tego modelu leży więc bardzo zaburzona struktura fazy C-S-H.

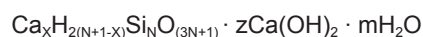
Cong i Kirkpatrick (45) odrzucają model Taylora, stwierdzając że występowanie C-S-H II o zaburzonej strukturze jennitu jest bardzo rzadkie i wyprowadzają model C-S-H ze zdefektowanego tobermorytu. Równocześnie stwierdzają, że pewne obszary w zdefektowanym tobermorycie są strukturalnie bliskie portlandytowi i te obszary lub warstwy mieszają się w strukturze z warstwami bliskimi tobermorytowi. Intensywność pasm na widmie związanych z położeniami Ca-OH rośnie ze wzrostem stosunku C/S, co wskazuje na wzrost zawartości tych obszarów w strukturze C-S-H. Tak więc model Conga i Kirkpatricka obejmuje w zasadzie tylko C-S-H o stosunku C/S mniejszym od 1,5 oraz „roztwory stałe tobermoryt-portlandyt”, w przypadku większego stosunku. Jednak trzy lata później, w 1999 roku, Yu i inni (46), w tej grupie autorów Kirkpatrick i Cong, przedstawili szczegółowe badania struktury fazy C-S-H za pomocą spektroskopii w podczerwieni, stwierdzając, że uzyskane wyniki potwierdzają podobieństwo struktury C-S-H do 1.4 tobermorytu i jennitu. Z rosnącym stosunkiem C/S następuje

ordered structure and he puts a supposition that in both kinds of layers many tetrahedra are missing which causes the appearance of chains composed of 2, 5, 8... (3n-1) tetrahedra. This hypothesis is supported by the conditions of C-S-H formation, silicate anions structure, H₂O/Ca ratio, density for different drying conditions, TG curves, X-ray picks, electron diffraction, and at least the range of C/S ratio, found experimentally by EM.

In Taylor (44) hypothesis the omitting a part or all bridging tetrahedra the structure of C-S-H I can be obtained, and applying the same operation to jennite structure of C-S-H II. These operations give the following end formulae, after omitting all bridging tetrahedra: $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [C/S = 1.25] and $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [C/S = 2.2] Taylor advanced further his hypothesis presenting the supposition, that in course of paste maturing this composed of two structure network is declining as a result of mutual interaction, giving intermediary composition, structurally close to jennite. More recently Taylor (44) advanced supposition that similar to tobermorite and jennite spaces can be arbitrary limited and penetrate each other, even in single layers. The basis of this model is very disturbed C-S-H structure.

Cong and Kirkpatrick (45) reject the Taylor model stating, that appearance of C-S-H II of defected jennite structure is very scarce and deduce the C-S-H model from defected tobermorite. Simultaneously they state that some spaces in defected tobermorite are structurally close to portlandite and these regions or sheets are mixing in the structure with layers close to tobermorite. The bands intensity on the spectrum corresponding to Ca-OH positions is increasing with C/S ratio which shows the increase of these areas in C-S-H structure. Thus the Long and Kirkpatrick model covers as a rule only C-S-H with C/S ratio smaller than 1.5 and “solid solutions tobermorite-portlandite”, in case of greater ratio. However, three year later in 1999 Yu et al. (46) in this number Kirkpatrick and Cong presented a detailed study of C-S-H structure with infrared spectroscopy founding that the obtained results confirm the resemblance of C-S-H structure to 1.4 tobermorite and jennite. With increasing C/S ratio the removing of bridging tetrahedra takes place and their replacement by calcium ions between sheets which is accompanied with the silanol Si-OH groups formation. With farther C/S ratio increase further removing of silicate chain segments takes place which is equivalent with jennite or close to jennite regions formation.

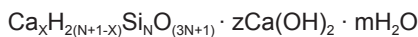
Also Richardson and Groves (47, 48) have proposed the generalized model which covers two hypothesis: solid solution of CH in tobermorite and coupling of regions with jennite and tobermorite structure. This model has a form of formula which describes the wollastonite chains of different length and different degree of protonation, while hydrogen is present in the form of groups OH linked with Si atoms and changeable amounts of Ca(OH)₂ in solid solution. This formula is the following:



where: N – average length of silicate chain,

usunięcie tetraedrów mostkowych i ich zastąpienie przez jony wapniowe między warstwami, czemu towarzyszy utworzenie grup silanolowych Si-OH. Przy dalszym wzroście stosunku C/S zachodzi dalsze usuwanie segmentów łańcuchów tetraedrów krzemotlenowych co jest równoznaczne z powstawaniem obszarów jennitu, lub zbliżonych do jennitu.

Także Richardson i Groves (47, 48) proponują uogólniony model, który obejmuje dwie hipotezy: roztworu stałego CH w tobermorycie oraz połączenie obszarów o strukturze jennitu i tobermorytu. Model ten wyrażony jest w postaci wzoru, który opisuje łańcuchy wollastonitowe o różnej długości i o różnym stopniu protonacji, przy czym wodór występuje w postaci grup -OH związanych z atomami Si oraz w końcu zmienne ilości Ca(OH)₂ w roztworze stałym. Wzór ten ma postać:



gdzie: N - średnia długość łańcucha krzemianowego,

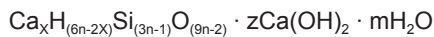
X - liczba jonów Ca²⁺ koniecznych do zbilansowania ładunku łańcuchów krzemianowych,

2 - (N + 1 - X) - liczba grup hydroksylowych połączonych z łańcuchami,

Z- liczba jednostek Ca(OH)₂ w roztworze stałym,

m - liczba związanych cząsteczek wody, lecz nie występujących w formie grup hydroksylowych.

Sprowadzając model do stwierdzonej doświadczalnie długości łańcuchów, to jest 3n-1, autorzy otrzymują następujący wzór:



Oba wzory zgadzają się z polikrzemianem ujętym w modelu zaproponowanym przez Glassera i innych (65), drugi z C-S-H, zbudowanym tylko z dimerów.

Richardson (29) podaje także wzór alternatywny:



gdzie: w - liczba grup silanolowych,

w/n - stopień protonacji łańcuchów krzemianowych

Warunki brzegowe zmiennych występujących w tych wzorach, które wynikają z konieczności zachowania struktury warstwowej i obojętności elektrycznej kryształu są następujące:

$$0 < y < 2, \quad n(2-y) < w < 2n$$

$$2 < y < 4, \quad 0 < w < 2n$$

$$4 < y < 6, \quad 0 < w < n(6-y)$$

$$X = \frac{1}{2} (6n - w)$$

$$z = \frac{1}{2} [w + n(y-2)]$$

W trzecim wzorze, rozpatrywanym z punktu widzenia modelu T/CH, człony w nawiasach odpowiadają wyłącznie tobermoryto-

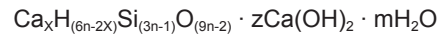
X – the number of Ca²⁺ ions indispensable for charge of silicate chains balancing,

2(N + 1 - X) the number of hydroxyl groups linked with chains,

Z – number of Ca(OH)₂ units in solid solution,

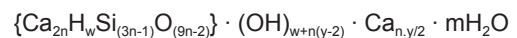
m – number of linked water molecules, but not present as hydroxyl groups.

Bringing the model to found experimentally chains length, e.g. to 3n-1, the authors arrive to the following formula:



Both formulae are in good agreement with polysilicate presented in the model proposed by Glasser et al. (65), the second C-S-H composed only of dimers.

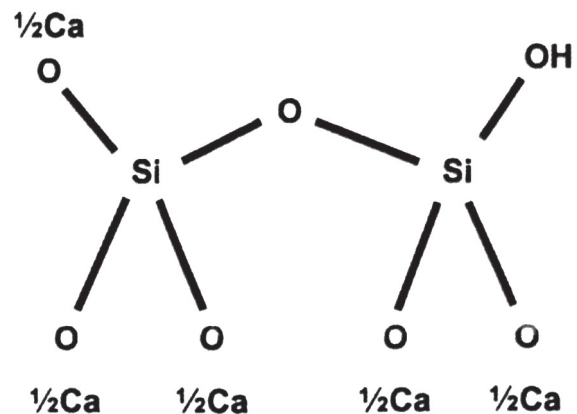
Richardson (29) gives also the alternative formula:



where: w – number of silanol groups,

w/n – degree of protonations of silicate chains.

T2 Ca/Si = 1.25 w/n = 1 y = 1



Rys. 8. Dimer w strukturze tobermorytu według modelu Richardsona na pośrednim stopniu protonacji łańcucha krzemianowego (29)

Fig. 8. Dimer in Tobermorite with C/S = 1.25 according to Richardson model with intermediate level of protonation of the silicate chains

The threshold values of variables in the formulae which results of necessity to maintain the layer structure and electric neutrality of crystals are the following:

$$0 < y < 2, \quad n(2-y) < w < 2n$$

$$2 < y < 4, \quad 0 < w < 2n$$

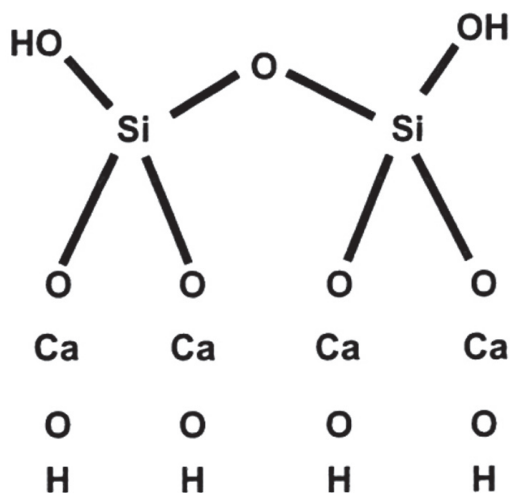
$$4 < y < 6, \quad 0 < w < n(6-y)$$

$$X = \frac{1}{2} (6n - w)$$

$$z = \frac{1}{2} (w + n [y-2])$$

wi. Ma on bardzo zaburzoną strukturę warstwową, zbudowaną z łańcuchów o średniej długości równej $3n - 1$. Dimery ($n = 1$) ulegają w trakcie polimeryzacji połączeniu za pomocą tetraedrów mostkowych tworząc pentametry ($n = 2$) i elementy łańcucha o większej długości. Jony Ca^{2+} w ilości $2n$ w nawiasach należą do tych jonów, które wchodzi w skład głównej warstwy, natomiast część $n - (w/2)$ z ogólnej liczby $(n.y)/2$ jonów Ca^{2+} znajdujących się poza nawiasami są międzywarstwowymi jonami wapniowymi, niezbędnymi dla zrównoważenia ładunku. Ich położenie zależy od przyjętego rozwiązania strukturalnego. W przypadku modelu T/CH należą one do warstw CH położonych pomiędzy warstwami krzemianowymi struktury tobermoritu, a więc tworzących pakiety, a w przypadku modelu T/J stanowią część głównej warstwy jennitu, jako $\text{Si} - \text{O} - \text{Ca} - \text{OH}$. Te jednostki strukturalne mogą ulegać zmianom w różnych obszarach w strukturze C-S-H, powodując w związku z tym zmiany składu tej fazy, obserwowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Oznaczając 'J' lub 'T' jednostki wywodzące się z faz jennitu względnie tobermoritu, przyjęto na przykład w oznaczeniu pokazanych schematycznie struktur na rysunkach [rysunki 8 i 9] taką symbolikę, że J2 i T2 odpowiadają dimerom w tych strukturach, powstałych po usunięciu wszystkich tetraedrów mostkujących. W przyjętym modelu, ujętym w trzecim wzorze, stopień protonacji łańcuchów krzemianowych, w/n , może być także zmienny. Podsumowując omawianie modelu Richardsona i Grovesa można zwrócić uwagę, że właściwie nie wprowadza on nowej hipotezy lecz stanowi próbę uogólnienia poprzednich modeli: T/J i T/CH. W odróżnieniu od modelu Taylora stwarza on jednak większą swobodę w zmiennym udziale grup hydroksylowych w strukturze C-S-H dzięki temu, że w tej „uogólnionej” strukturze grupy tobermoritu zajmują położenia stanowiące lustrzane odbicie grup jennitu (48).

J2 Ca/Si = 2.00 w/n = 2 y = 4



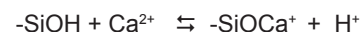
Rys. 9. Element struktury jennitu analogiczny do rysunku 8 (29)

Fig. 9. Dimer in jennite structure similar to Fig. 8. (29)

Nonat (34, 49) proponuje inny model fazy C-S-H, obejmujący cały zakres zmian stosunku C/S od 0,66 do 2, przy czym nie ma

In the third formula analysed from the point of view of the model T/CH, the elements in brackets correspond exclusively to tobermorite. It has a very defected layer structure, composed of chains of average length equal $3n-1$. Dimers ($n = 1$) are linked by bridging tetrahedra during polymerization forming pentamers ($n = 2$) and chain elements of greater length. Ions Ca^{2+} in the number $2n$ in the bracket belongs to these which are in the basic layer, but the part $n - (w/z)$ of the total number $(n.y)/2$ Ca^{2+} ions laying out of brackets are interlayer calcium ions, indispensable for charge balancing. Their location depends of adopted structural solution. In case of model T/CH they belong to the CH sheets laying between silicate layers of tobermorite structure, thus forming repeating sequences and in case of T/S model they are forming the part of jennite basic layer as Si-O-Ca-OH . These structural units can undergo changes in different regions of C-S-H structure, causing the changes of the composition of this phase, observed under TEM. Noting by "J" or "T" the units derived from jennite or tobermorite phases, it was assumed, for example in depicted schematically structures on figures 8 and 9, such a notation that J2 and T2 refers to dimers in these structures formed after eliminating whole bridging tetrahedra. In adopted model presented by the third formula, the degree of protonation of silicate chains, w/n can be also changeable. Resuming, the model of Richardson and Groves does not bring new hypothesis but is a trial of generalization previous models: T/J and T/CH. However, in comparison with Taylor model it gives greater freedom in changeable shear of hydroxyl groups in C-S-H structure thanks to that in more "generalized" structure tobermorite groups occupy location being mirror reflection of jennite groups.

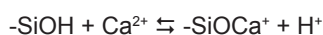
Nonat (34, 49) proposed another model of C-S-H, covering all the range of changes of C/S ratio from 0.66 to 2, without admission of its structure disturbancy. As it was mentioned in all the range of changes of C/S ratio the X-ray pattern of this phase is resembling those of 1.4 tobermorite; the spacings d of basic plane change insignificantly, even in case of high C/S ratio, close to 2. The model is based on tobermorite structure and calcium ions of main layer are not linked with OH⁻ groups. Nonat (49) admit that the interlayer places in tobermorite model are occupied by calcium ions which charges are balanced by OH⁻ ions in interlayer positions. Each lacking bridging tetrahedron gives the place for two OH⁻ structural sites and permits to take in the structure one group $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Only the surface of successively repeated layers of C-S-H phase the acid-base equilibria take place and silanol groups Si-OH are formed and complexes formation by these groups:



This model goes together with spectroscopic data, because they do not permit to differentiate between the presence of calcium ions in basic layer or between the layers, or simultaneously in both these locations.

Application of Atomic Forces Microscopy to study the layer of cement paste of cement paste on calcite single crystals showed, that the C-S-H gel is composed of network of nanoparticles of the dimensions $60 \times 30 \text{ nm}^2$ and of thickness of 5 nm [Figure 10].

potrzeby zakładania jego zaburzonej struktury. Jak już wspomniano w całym zakresie zmian stosunku C/S rentgenogram tej fazy przypomina ten pochodzący od 1,4 tobermorytu; odległości d płaszczyzny podstawowej ulegają niewielkim zmianom, nawet w przypadku dużego stosunku C/S, bliskiego 2. Model ten opiera się na strukturze tobermorytu, a jony wapniowe z głównej warstwy nie są skoordynowane przez grupy OH⁻. Nonat (52) zakłada, że międzywarstwowe położenia w modelu tobermorytu są obsadzone przez jony wapniowe, których ładunki są zrównoważone przez jony OH⁻ w pozycjach międzywarstwowych. Każdy brakujący tetraedr mostkujący stwarza miejsca dla dwóch strukturalnych połączeń OH⁻ i pozwala na przyjęcie do struktury jednej grupy Ca(OH)₂. Na powierzchni pakietów fazy C-S-H występują równowagi kwasowo-zasadowe i powstają grupy silanolowe Si-OH oraz kompleksowanie wapnia przez te grupy:

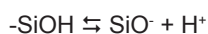


Model ten zgadza się także z danymi spektroskopowymi, ponieważ nie pozwalają one na rozróżnienie czy odnośne jony wapniowe znajdują się w głównej warstwie lub między warstwami, albo równocześnie w obu tych położeniach.

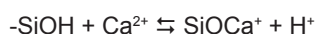
Zastosowanie mikroskopii sił atomowych do badania warstewki zaczynu cementowego na pojedynczym kryształku kalcytu wykazało, że żel C-S-H składa się z więźby nanocząstek o wymiarach 60 x 30 nm² i o grubości 5 nm [rysunek 10]. Dynamiczne badania reologiczne wykazały, że więźba ta wykazuje pewną elastyczność pod słabym naprężeniem (50). Tak więc C-S-H jest żelem lecz złożonym z krystalitów, które dają znane refleksy na rentgenogramie, jeżeli próbka złożona jest tylko z tej fazy [rysunek 7].

Rozwijając dalej swój model Nonat (49) zwraca uwagę na bardzo dużą powierzchnię fazy C-S-H co powoduje, że właściwości powierzchniowe są co najmniej tak samo ważne jak właściwości objętościowe. Równocześnie stwierdzono, że występuje zmiana ładunku powierzchniowego ze zmianą stężenia jonów wapniowych w roztworze (50). Przy małym stężeniu Ca²⁺ ładunek powierzchniowy C-S-H jest ujemny, podczas gdy przy dużym stężeniu ładunek zgromadzony na powierzchni jest dodatni, przy czym punkt zerowy występuje przy około dwóch milimolach CaO na litr. To odwrócenie znaku ładunku zostało opisane przez Vialisa i innych (51) za pomocą modelu uwzględniającego dwie równowagi powierzchniowe dotyczące grup silanolowych na powierzchni łańcuchów krzemianowych:

- równowaga kwasowo – zasadowa grup silanolowych, -SiOH



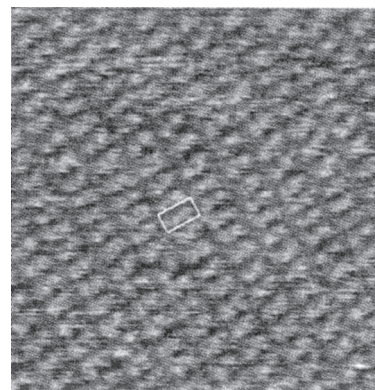
- kompleksowanie wapnia przez grupy powierzchniowe -SiO



Przy małym stężeniu jonów wapniowych przeważa pierwsza równowaga, przy dużym druga.

Model Nonat (49) opiera się na następujących założeniach strukturalnych:

Dynamic rheological investigation has shown that this network has some elasticity under weak stress (50). Thus C-S-H is gel, but composed of crystallites which give the X-ray reflections if the sample is composed only of this phase [Figure 7].

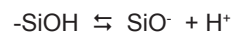


Rys. 10. Obraz nanokrystalitów C-S-H (C/S = 1,5) uzyskany pod mikroskopem AFM, krystalizujący na powierzchni pojedynczego kryształu kalcytu (34)

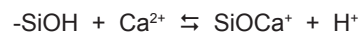
Fig. 10. Atomic scale Atomic Force Microscopy image of C-S-H sample crystallized on calcite single crystals and equilibrated in lime solutions of increasing concentrations. The image size is 10 nm x 10 nm. One can notice the well organised structure on a large scale [after 34]

Developing further his model Nonat (49) put the attention on very high specific surface of C-S-H phase which causes, that the surface properties are at least so important as volume properties. Simultaneously it was found that the change of surface charge appears with the change of calcium ions in solution (50). Under small Ca²⁺ concentration the C-S-H surface charge is negative, while in case of high concentration the charge gathered on the surface is positive, and zero point is to be found at about two millimoles of CaO per liter. This reversal of charge character was described by Vialis et al. (51) as a model taking account two surface equilibrium of silanol groups on the surface of silicate chains:

- SiOH; acid – base equilibrium of silanol groups,



- Complex formation by surface groups – SiO



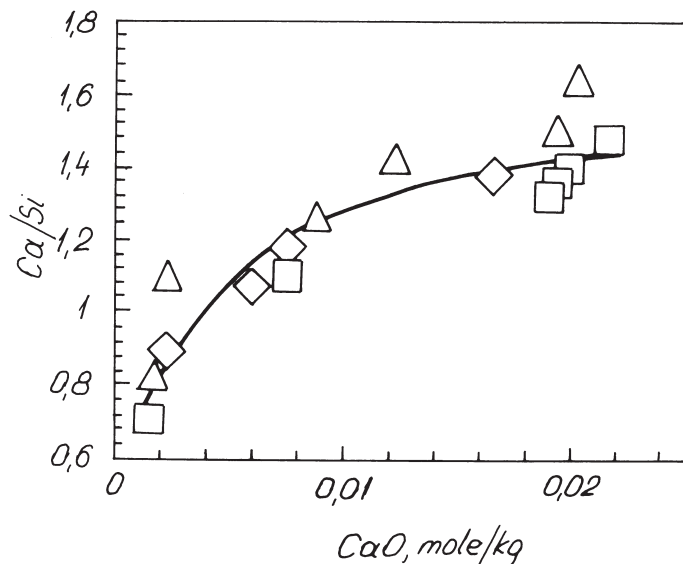
Under small calcium ions concentration prevails first equilibrium, by high the second.

The basis of Nonat (49) model are the following structural foundations:

- basic layer is composed of dimers which charge is compensated by two calcium ions, and two free charges linking two protons: Ca₂H₂Si₂O₇;
- two adjacent dimers can be linked through bridging tetrahedron and in this case this tetrahedron also is binding protons which can be presented by formula: Ca₂H₂Si₂O₇(SiO₂)_x, where x < 1,

- główna warstwa składa się z dimerów, których ładunek jest zrównoważony przez dwa jony wapniowe, a dwa wolne ładunki wiążą dwa protony: $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$;
- dwa sąsiednie dimery mogą być połączone za pomocą tetraedru mostkującego i w tym przypadku ten tetraedr także wiąże protony, co można wyrazić wzorem: $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x$, gdzie $x < 1$,
- grupy silanolowe mogą ulegać częściowej jonizacji, a ich ładunki zostają zrównoważone przez międzywarstwowe jony wapniowe, co daje: $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x\text{Ca}_{p/2}$ lub $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x(\text{CaOH})_p$,
- cząsteczki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mogą zająć miejsca brakujących tetraedrów mostkujących, co można wyrazić wzorem: $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x\text{Ca}_{p/2}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_y$.

Nonat (34, 49) podaje termodynamiczne rozwinięcie tego modelu w oparciu o prawo działania mas, odniesione do roztworu będącego w równowadze z fazą C-S-H oraz do powierzchni tej fazy. Obliczenia termodynamiczne dobrze zgadzają się z wynikami doświadczalnymi, co przykładowo pokazano na rysunku 13.



Rys. 11. Zmierzony (kwadraciki i trójkąty) oraz obliczony z modelu stosunek C/S (34)

Fig. 11. Measured (triangles and squares) and calculated from model C/S ratio (34)

Inne podejście do modelowania fazy C-S-H zaproponował Jennings (52), biorąc pod uwagę rozbieżności występujące w przypadku oceny mikrostruktury tej fazy za pomocą powierzchni właściwej i struktury porów. Jak się okazuje nie tylko różne metody pomiarowe dają niezgodne wyniki, lecz nawet jedna metoda, na przykład oparta na adsorpcji azotu daje duże różnice w przypadku pozornie podobnych próbek. Jennings (52) przypomina, że model Feldmana i Seredy, rozwinięty następnie przez Daimona bardzo dobrze oddaje specyfikę mikrostruktury C-S-H, zgodną z wieloma doświadczeniami, jednak nie rozwiązuje szeregu problemów. Na przykład dlaczego różne metody pomiarowe dają tak duże różnice

- silanol groups can be partially ionized, and their charges compensated by interlayer calcium ions which gives: $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x\text{Ca}_{p/2}$ or $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x(\text{CaOH})_p$,
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ molecules can occupy the sites of missing bridging tetrahedra which can be presented by formula: $\text{Ca}_2\text{H}_{2-p}\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_2)_x\text{Ca}_{p/2}$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_y$.

Nonat (34, 49) gives thermodynamical evolution of this model using law of mass action, applied to the solution in equilibrium with C-S-H phase and to the surface of this phase. Thermodynamical calculation agree well with experimental results which is seen in Figure. 11.

Jennings (52) proposed another approach to the C-S-H modeling taking into account divergences in microstructure estimation of this phase on the basis of specific surface and pores structure. As it was demonstrated not only different measuring methods give contradiction results, but even one method, for example using nitrogen adsorption gives great differences in case of apparently similar samples. Jennings (52) reminds, that the Feldman and Sereda model, developed by Daimon, very well renders the specific of C-S-H microstructure, being in accordance with several experiments, however, does not solve many problems. For example why different measuring method give so high differences of C-S-H specific surface? Is the structure of this phase homogeneous in the scale greater than 10 nm, and if it is not so, can we quantitatively characterize this nonhomogeneity. These problems could not be explained also with the use of the most modern methods, for example neutrons or X-ray radiation under small angles or NMR. Jennings (52) tries to elucidate these discrepancies presenting a model which regards C-S-H microstructure in the range 1 to 100 nm. The specific surface measurements with nitrogen adsorption have shown that there are two kinds of C-S-H: one to which nitrogen can not migrate and second to which penetrates. In Jennings and Tennis (53) model is an assumption that there are two kinds of C-S-H: one with more open structure to which nitrogen molecules can penetrate and second with greater density to which these molecules can not migrate [Figure 12] Tennis and Jennings advance then the hypothesis, that there are two kinds of C-S-H; one of greater density and second with lower [Figure 12]. As underlines Jennings this model is in agreement with several experimental data and permits to explain the discrepancies existing in this sphere. Both C-S-H kinds are composed of spheric particles, but of different packing density; in case of more dense packing – HD C-S-H nitrogen can not migrate to the micropores. In this phase share of both kinds of C-S-H in cement paste will depend of hydration conditions and particularly of w/c ratio, reaction temperature and presence of mineral addition.

Richardson and Groves (54) were working also on solid solution of C-S-H. It must be underlined, that the highest importance have Al^{3+} ions which replace silica, but exclusively in bridging tetrahedra. However, monovalent ions appear in inter layers regions, balancing the charge deficit, caused by Si^{4+} substitution by Al^{3+} . These authors suppose, that the interlayers cations: K^+ and Na^+ appear in C-S-H in the pastes of alkali activated slag cements. Others authors give

mierzonej powierzchni właściwej C-S-H? Czy struktura tej fazy jest jednorodna w skali większej od 10 nm, a jeżeli tak nie jest to czy można ilościowo scharakteryzować te niejednorodności. Nie zdołano wyjaśnić tych zagadnień także za pomocą najnowszych metod pomiarowych, na przykład rozpraszania neutronów i promieni rentgena pod małymi kątami, lub magnetycznego rezonansu jądrowego. Próbę wyjaśnienia tych sprzeczności podejmuje Jennings (52) w swoim modelu, który dotyczy mikrostruktury C-S-H w zakresie od 1 do 100 nm. Pomiarzy powierzchni za pomocą adsorpcji azotu wykazały, że są dwa rodzaje fazy C-S-H: jedna do której azot nie może wnikać i druga, do której wnika. Model Jennigsa i Tenisa (53) zakłada, że są dwa rodzaje C-S-H: jedna posiadająca bardziej otwartą budowę, do której cząsteczki azotu mogą wnikać i druga, o większej gęstości, do której nie mogą migrować [rysunek 12]. Tennis i Jennings (53) wysuwają więc hipotezę, że występują dwa rodzaje fazy C-S-H; jedna o większej gęstości i druga o mniejszej [rysunek 14]. Jak podkreśla Jennings ten model jest zgodny z szeregiem danych pomiarowych i pozwala wyjaśnić sprzeczności występujące w tym zakresie. Oba rodzaje C-S-H zbudowane są z kulistych cząstek, jednak o różnej gęstości upakowania; przy gęstszym upakowaniu – HD C-S-H (high density) azot nie może wnikać do zawartych w nim mikroporów. Udział obu rodzajów C-S-H w zaczynie cementowym zależeć będzie od warunków hydratacji, a przede wszystkim od stosunku w/c, temperatury reakcji i obecności dodatków mineralnych.

Richardson i Groves (54) zajmowali się również zagadnieniem rozтворów stałych w fazie C-S-H. Przede wszystkim trzeba podkreślić, że najważniejszą rolę spełniają jony Al^{3+} , które zastępują krzem wyłącznie w tetraedrach mostkowych. Natomiast jony jednowartościowe mogą występować w obszarach między-warstwowych, równoważąc niedobór ładunku, związany z podstawieniem Si^{4+} przez

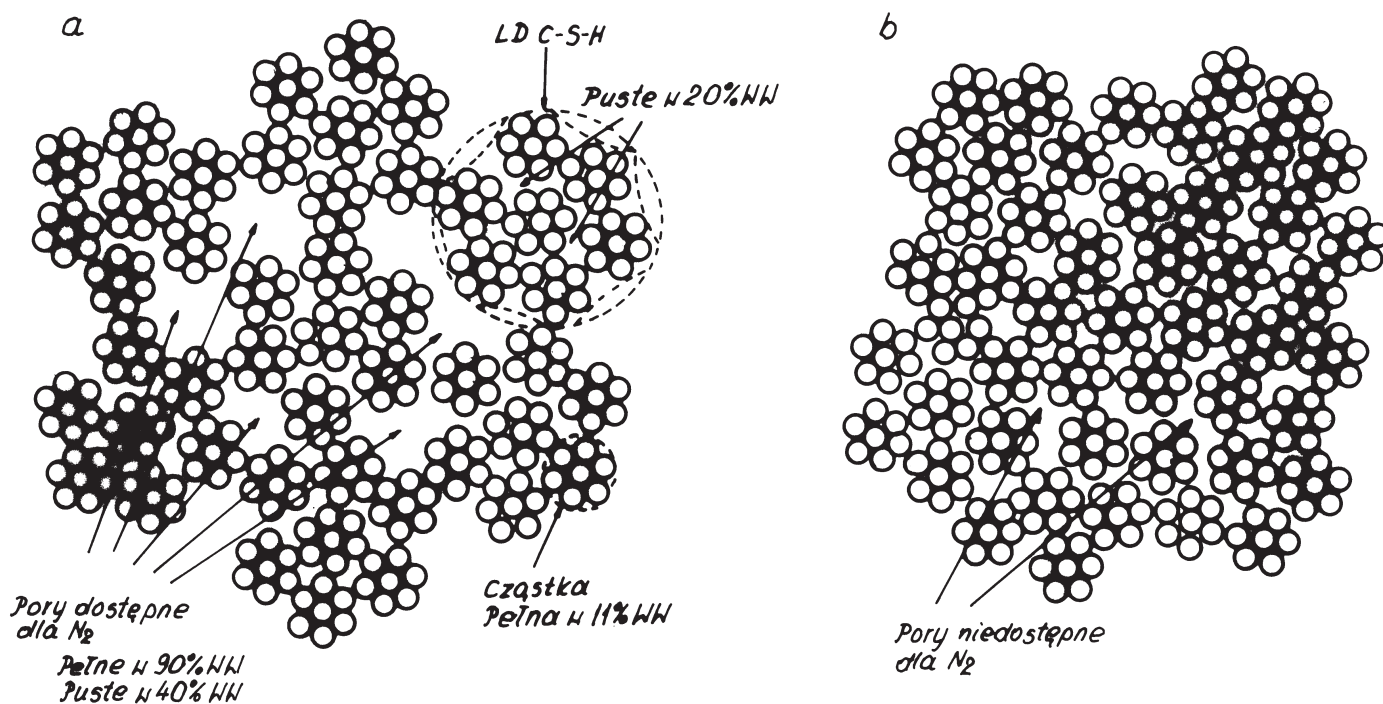
also the possibility of solid solution formation with Fe^{3+} , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} , but doubts can not be rejected, that it is caused rather by nanomixture formation of C-S-H with AFm phase (32).

5. Adsorption ability of C-S-H

Many investigations were devoted also to adsorption properties of C-S-H which are considerable due to high specific surface of this phase. As it is well known the surface area of C-S-H is about $200 \text{ m}^2/\text{g}$, measured with water as adsorbate. Nitrogen gives the results half lower which was mentioned by Tennis and Jennings (52,53) in their model description. However, Feldman (13,55) explains these differences with hypothesis that H_2O molecules enters in gel structure, as interlayer water of C-S-H.

Stade (56) was examining the potassium ions adsorption and found that this adsorption change with C/S ratio and fall down with its decrease. Adsorption is caused by linking potassium by silanol groups, principally on outer surface of layers. To the similar conclusions came Hong and Glasser (57). They found that C-S-H with small C/S ratio, particularly in cement paste with mineral additions, adsorbs more sodium and potassium than C-S-H with high C/S ratio, typical for Portland cement without additions. However, the linking strength of these cations is low which causes their quick desorption. Recently Divet et al. (58) studied the adsorption of Cl^- and SO_4^{2-} ions by C-S-H founding, that the ions strength* of electrolyte has a big influence on adsorbed ions quantity and ions affinity to the surface of this phase. The dependence between the free ions in solutions and adsorbed can be described by Langmuir equation; for example in case of chloride:

$$1/[Cl^-]_{ad} = 572 \times 1/[Cl^-]_{roz} + 6,99$$



Rys.12. Model żelu C-S-H o małej a) i dużej gęstości b) (52, 53)

Fig. 12. Model of C-S-H gel of low a) and high b) density (52, 53)

Al³⁺. Autorzy ci wysuwają przypuszczenie, że międzywarstwowe kationy Na i K występują w fazie C-S-H w zaczynach z cementów zużłowych aktywowanych wodorotlenkami tych metali. Inni autorzy podają także możliwość tworzenia roztworów stałych przez Fe³⁺ oraz SO₄²⁻ i CO₃²⁻, jednak nie można odrzucić wątpliwości, że jest to spowodowane powstawaniem manometrycznej mieszaniny z fazą AFm (32).

5. Zdolności adsorpcyjne fazy C-S-H

Dużo prac badawczych poświęcono również właściwościom adsorpcyjnym C-S-H, które są znaczne z powodu bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej tej fazy. Jak wiadomo powierzchnia C-S-H wynosi około 200 m²/g przy zastosowaniu wody jako adsorbentu. Azot daje wyniki o połowę mniejsze, o czym już wspomniano opisując model Tenisa i Jeningsa (52,53). Natomiast Feldman (13, 55) te różnice wyjaśnia stawiając hipotezę, że H₂O przechodzi do struktury żelu jako woda międzywarstwowa w C-S-H.

Stade (56) badał adsorpcję jonów potasowych i stwierdził, że ich adsorpcja zależy od stosunku C/S i rośnie ze spadkiem tego stosunku. Adsorpcja polega przede wszystkim na wiązaniu potasu przez grupy silanolowe, głównie na zewnętrznych powierzchniach warstw. Do podobnych wniosków doszli Hong i Glasser (57). Stwierdzili oni, że C-S-H o małym stosunku C/S, szczególnie w zaczynach z cementów z dodatkami mineralnymi, wiąże więcej sodu i potasu niż C-S-H o dużym stosunku C/S, typowym dla cementów portlandzkich bez dodatków. Wiązanie tych kationów jest jednak stosunkowo słabe, co znajduje wyraz w szybkiej ich desorpcji. Ostatnio Divet i inni (58) badali adsorpcję jonów Cl⁻ i SO₄²⁻ przez C-S-H stwierdzając, że siła jonowa elektrolitu* ma bardzo duży wpływ na maksymalną ilość zaadsorbowanych jonów oraz powinowactwo jonów do powierzchni tej fazy. Zależność między swobodnymi jonami w roztworze a zaadsorbowanymi można opisać równaniem Langmuira; na przykład w przypadku chloru:

$$1/[Cl]_{ad} = 572 \times 1/[Cl]_{roz} + 6,99$$

W przypadku jonów siarczanowych: $1/[SO_4]_{ad} = 74 \times 1/[SO_4]_{roz} - 0,23$

Jak można wyliczyć z wzoru gdy stężenie jonów chlorkowych w roztworze wynosi 80 mmol/l to jony zaadsorbowane osiągają 0,8 mmol/g C-S-H.

* Uwaga: siła jonowa $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$

Trzeba podkreślić, że rodzaj jonów, które odgrywają rolę potencjałotwórczych zależy od składu roztworu w porach. W przypadku małego stężenia jonów wapniowych w roztworze jest tych jonów bardzo mało pomiędzy pakietami fazy C-S-H i nie równoważą one ładunku powierzchniowych anionów krzemianowych. W tych warunkach centra ujemnie naładowane na powierzchni C-S-H są neutralizowane przez kationy Na⁺ i K⁺, które odgrywają rolę potencjałotwórczych. Także Duchesne i Berube (59) wykazali, że jony Na⁺ i K⁺ mogą występować w warstwie podwójnej w stężeniach

In case of sulphate ions:

$$1/[SO_4]_{ad} = 74 \times 1/[SO_4]_{roz} - 0,23$$

*Remark: ionic strength $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$

As it can be calculated from the equation if the concentration of chloride ions in solution is 80 mmol/l then the adsorbed ions are 0.8 mmol/g of C-S-H.

It must be underlined, that the kind of potential – making ions depends of pore solution composition. In case of low concentration of calcium ions in solution these ions quantity in interlayers regions of C-S-H is small and they do not compensate the charge of silicate anions of the surface. In these conditions negative sites on the C-S-H surface are compensated by Na⁺ and K⁺ cations which have the potential – making function. Also Duchesne and Berube (59) have shown that the ions Na⁺ and K⁺ can appear in double layer in concentration higher than that of Ca²⁺. However, in some cases Ca²⁺ cations have the potential making function and isoelectrical point lays by their concentration equal 2 to 4 mmol/l (60).

It may be useful to show the simplified model of double layer composition on the surface of C-S-H in the paste which is adopted after Divet (58) [Figure 13]. The adsorption phenomena consist on anions exchange in outer Stern layer. Inner Stern layer consists principally of Ca²⁺, Na⁺ and K⁺ cations and outer layer of groups OH⁻ and hydrated ions.

6. Influence of C-S-H on concrete strength and durability

C-S-H has a crucial influence on cement matrix strength. One can remind classical Powers formula which ions paste strength with “cement gel” content. Powers defines the share of C-S-H as a ratio:

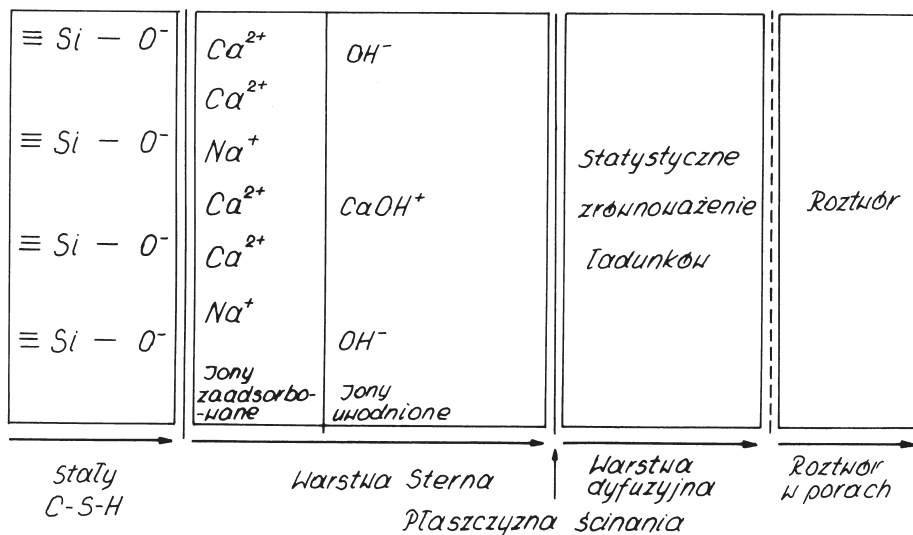
$$x = \frac{\text{gel volume}}{\text{gel} + \text{capillary space}}$$

It is the ratio which depends of capillary porosity of the paste. Compressive strength of the paste, cured at normal temperature, conforms to the empirical relationship:

$$f_c = f_c^o X^n$$

where f_c^o and n are the empirical constants: f_c^o is the inner gel strength which Powers estimated as 235 MPa, n has value usually between 2.6 and 3, depending of the characteristic of the cement. It must be underlined, that in this formula the gel porosity is included to the C-S-H phase.

Wittmann (61) analysed also the strength of C-S-H gel which he represented as tridimensional network of colloidal particles (cserogel) in which simultaneously ionic – atomic bonds and van der Waals forces coexist. It is far for full understanding of binding forces in cement matrix. However, the majority of authors present unanimous opinion, that between gel particles in contact and surrounding them water



Rys. 13. Model warstwy podwójnej na powierzchni C-S-H wzorowany na modelu Divet (58)

Fig. 13. Model of double layer on C-S-H surface, adopted after Divet (58)

większych od Ca^{2+} . Natomiast w pewnych przypadkach kationy Ca^{2+} pełnią rolę potencjałotwórczych i punkt izoelektryczny leży przy ich stężeniu wynoszącym od 2 do 4 mmol/l (60).

Będzie pożyteczne pokazać uproszczony model budowy warstwy podwójnej na powierzchni C-S-H w zaczynie, który jest wzorowany na modelu Divet (58) [rysunek 15]. Zjawiska adsorpcji polegają na wymianie anionów w warstwie zewnętrznej Sterna. Wewnętrzna warstwa Sterna składa się głównie z kationów Ca^{2+} , Na^+ i K^+ , a warstwa zewnętrzna z grup OH^- i hydratyzowanych jonów.

6. Wpływ fazy C-S-H na wytrzymałość i trwałość betonu

Faza C-S-H ma decydujący wpływ na wytrzymałość matrycy cementowej w betonie, a więc i na wytrzymałość tego kompozytu. Można przypomnieć klasyczny wzór Powersa, który łączy wytrzymałość zaczynu z zawartością „żelu cementowego”. Udział fazy C-S-H określał Powers stosunkiem:

$$x = \frac{\text{objętość żelu}}{\text{objętość żelu} + \text{objętość kapilar}}$$

Jest to więc stosunek zależny od porowatości kapilarnej betonu.

Wytrzymałość określił Powers zależnością empiryczną:

$$f_c = f_c^0 X^n$$

w której f_c^0 i n oznaczają stałe empiryczne: f_c^0 jest wewnętrzną wytrzymałością żelu, którą Powers ocenił na 235 MPa, n przyjmuje wartość od 2,6 do 3; przeważnie 3. Trzeba podkreślić, że w tej hipotezie porowatość żelowa zaliczona jest do fazy C-S-H.

Wytrzymałość żelu C-S-H analizował także Wittmann (61) przedstawiając ją jako trójwymiarową więźbę cząstek koloidalnych (kserożel), w których równocześnie występują wiązania jonowo-atomowe i siły van der Waalsa.

film the van der Waals forces exist (55,62) and some authors admit the formation of oxygen bridges Si-O-Si or O-Ca-O bonds (55, 63) Taylor (35) discussing the C-S-H properties reminds gel definition which is a dispersive system in which cohesion forces between the dispersed elements are so strong that whole system has a rigid network and is elastic under small stresses. Recently Nonat et al. (64) studied the attraction forces between C-S-H layers and comes to the conclusion, that they are linked with ionic bonds, formed by calcium ions. In case of small calcium ions concentration in solution in interlayers regions of C-S-H the bonds silanol group – water – silanol group are formed: $-OSiOH - H_2O - HOSiO-$, and with the increase of CH concentration the change of chemical bond takes place; the silanol groups underwent increasing

ionization and the negative charges formed are compensated by Ca^{2+} : $-OSiO - Ca^{2+} - OSiO-$ causing the decrease of the layers distance. The density of C-S-H is increasing and the modulus of elasticity is tenfold higher.

The advantageous influence of C-S-H on concrete durability can be shortly remind. It is founded particularly on the decrease of permeability of cement matrix in which C-S-H gel fills capillary pores. This is also the reason of advantageous influence of mineral addition which as a result of pozzolanic reaction increase the share of C-S-H in cement matrix. Simultaneously the C/S ratio in this phase is decreasing. C-S-H in Portland cement paste has the C/S ratio about 1.70-1.90 and it is not changing with maturing time (44). However, in the paste of cements with high addition of blastfurnace granulated slag and particularly with siliceous fly ash this ratio is drastically lower, even to the level of 1.2. After calcium hydroxide exhaustion in the paste the pozzolanic reaction embraces the C-S-H and with reactive silica this phase with smaller C/S ratio is formed. Similar gel composition can arise in this paste regions in which there is a low CH content and high of reactive silica, because cement matrix is not an environment being in chemical equilibrium.

At least it is known that, the formation of C-S-H gel in interstitial transition zone cement matrix – aggregate remarkably increase strength and durability of concrete particularly in aggressive media. Also in the last case the advantageous influence of C-S-H is caused by assuring the basic character of concrete as a result of calcium ions release by this phase, after portlandite exhausting. As it is well known C-S-H itself has a very small solubility in water and has good resistance in corrosive media. However, long influence of chlorides and sulphates, even of sodium and particularly magnesium, bring about the decalcification and destruction of C-S-H (66).

Jest jeszcze daleko od pełnego zrozumienia sił wiążących występujących w zaczynie cementowym. Jednak większość autorów jest zgodnych co do tego, że pomiędzy stykającymi się cząstkami żelu raz otaczającymi je błonkami wody występują wiązania van der Waalsa (55, 62), a niektórzy wysuwają przypuszczenie tworzenia mostków tlenowych Si – O – Si lub wiązań O – Ca – O (55, 63).

Taylor (35) mówiąc o właściwościach fazy C-S-H przypomina definicję żelu będącego układem dyspersyjnym, w którym siły przyciągania (kohezji) pomiędzy jego rozproszonymi elementami są tak mocne, że cały układ wykazuje sztywną więźbę i pod małymi naprężeniami zachowuje się elastycznie. Ostatnio Nonat (64) badał siły przyciągania pomiędzy pakietami C-S-H i doszedł do wniosku, że są one połączone wiązaniami jonowymi, za które odpowiedzialne są jony wapniowe. Przy małym stężeniu jonów wapniowych w roztworze pomiędzy warstwami C-S-H występują wiązania silanolowa grupa – woda – grupa silanolowa: – OSiOH – H₂O – HOSiO – . Przy wzrastającym stężeniu CH następuje zmiana wiązania chemicznego; grupy silanolowe ulegają wzrastającej jonizacji i utworzone ładunki ujemne są zrównoważone przez Ca²⁺: – OSiO – Ca²⁺ – OSiO – powodując zmniejszenie odległości warstw. Zwiększa się gęstość fazy C-S-H i moduł sprężystości wzrasta dziesięciokrotnie.

Krótko można także wspomnieć o korzystnym wpływie C-S-H na trwałość betonu. Zasada on się przede wszystkim na zmniejszeniu przepuszczalności matrycy cementowej, w której żel C-S-H wypełnia pory kapilarnie. Na tym polega także między innymi korzystny wpływ dodatków mineralnych, które w wyniku reakcji pucolanowej zwiększają udział C-S-H w matrycy cementowej. Równocześnie zmniejsza się stosunek C/S w tej fazie. C-S-H w zaczynach z cementów portlandzkich stosunek C/S, który nie zmienia się wyraźnie z czasem dojrzewania ani ze wskaźnikiem w/c i wynosi od 1,70 do 1,90 (44). Natomiast w cementach z dużym dodatkiem granulowanego żużla wielopieczowego lub krzemionkowego popiołu lotnego jest on znacznie mniejszy i może nawet dochodzić do 1,2. Po wyczerpaniu się wodorotlenku wapniowego reakcja pucolanowa w zaczynie może przebiegać pomiędzy fazą C-S-H a reaktywną krzemionką prowadząc do utworzenia tej fazy, z mniejszym stosunkiem C/S. Podobny skład żelu może powstać w tych obszarach zaczynu, w których znajdzie się niewiele wodorotlenku wapniowego a dużo reaktywnej krzemionki, bowiem matryca nie stanowi środowiska pozostającego w równowadze chemicznej. W końcu wiadomo, że powstawanie żelu C-S-H w strefie przejściowej matrycy cementowa – powierzchnia kruszywa znakomicie poprawia wytrzymałość i odporność betonu na wpływ środowiska wykazującego korozyjne działanie w stosunku do betonu. Jak wiadomo, C-S-H ma bardzo małą rozpuszczalność w wodzie. Także w przypadku procesów korozyjnych korzystna rola C-S-H przejawia się również w utrzymaniu zasadowego środowiska w betonie w wyniku odszczepiania jonów wapniowych po związaniu wodorotlenku wapniowego przez jony wprowadzone z solami korodującymi matrycę cementową. Sama C-S-H wykazuje dużą odporność na działanie substancji korodujących beton, jednak długotrwałe działanie chlorków i siarczanów nawet sodu, a szczególnie magnezu prowadzi do stopniowego jej odwapnienia (66).

Literatura / References

33. H. F. W. Taylor, 5th ICCI, Vol. 2, p. 1, Tokyo 1968.
34. A. Nonat, Cem. Conc. Res. 34, p. 1521 (2004).
35. H. F. W. Taylor, Adv. Cem. Bas. Mater., 1, p. 38 (1993).
36. L. S. Dent Glasser, E. E. Lachowski, M. Y. Kureski, H. P. Calhoun, D. J. Embree, W. D. Jamieson, C. R. Masson, Cem. Concr. Res., 11, p. 775 (1981).
37. M. Grutzeck, A. Benesi, B. Fanning, J. Am. Ceram. Soc., 72 (4), p. 665 (1989).
38. H. F. W. Taylor, 8th ICCI, Vol. I, p. 83, Rio de Janeiro 1986.
39. S. Mamiedow, N. V. Biełow, Dokł. Akad. Nauk SSSR, 121, p. 720 (1958).
40. S. A. Greenberg, T. N. Chang, J. Phys. Chem., 64, p. 1151 (1960).
41. D. L. Kantro, S. Brunner, C. H. Weise, J. Phys. Chem., p. 1804 (1962).
42. E. Bonaccorsi, S. Merlino, H. F. W. Taylor, Cem. Concr. Res., 34, p. 1481 (2004).
43. H. F. W. Taylor, J. Am. Ceram. Soc., 69, p. 464 (1986).
44. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
45. X. Cong, R. J. Kirkpatrick, J. Am. Ceram. Soc., 79, p. 1585 (1996).
46. Yu Ping, R. J. Kirkpatrick, B. Be, P. F. Mc Millan, X. Cong, J. Am. Ceram. Soc., 82, p. 742 (1999).
47. I. G. Richardson, G. W. Groves, Cem. Concr. Res., 22, p. 1001 (1992).
48. I. G. Richardson, G. W. Groves, Cem. Concr. Res., 23, p. 131 (1993).
49. A. Nonat, A.-Ch. Courault, D. Damidot, Cement Wapno Beton, 78, p. 184 (2001).
50. L. Nachbaur, P. C. Nkinamubanzi, A. Nonat, J. C. Mutin, J. Colloid Interface Sci., 202, p. 261 (1998).
51. H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J. C. Petit, J. Colloid Interface Sci., 244, p. 58 (2001).
52. H. M. Jennings, Cem. Concr. Res., 30, p. 101 (2000).
53. P. D. Tennis, H. M. Jennings, Cem. Concr. Res., 30, p. 855 (2000).
54. I. G. Richardson, G. W. Groves, Cem. Concr. Res. 23, p. 131 (1993).
55. P. J. Sereida, R. F. Feldman, V. S. Ramachandran, 7th ICCI, Vol. I, p. VI – 1/3, Paris 1980.
56. H. Stade, Cem. Concr. Res., 19, p. 802 (1989).
57. S. Y. Hong, F. P. Glasser, Cem. Concr. Res., 29, p. 1893 (1999).
58. L. Divet, R. Randriambololona, D. Leger, Sil. Ind., 70, p. 25 (2007).
59. J. Duchesne, M. A. Berube, Cem. Concr. Res., 24, p. 221 (1994).
60. E. Nägele, The zeta-potential of cement. Part II: Effect of pH-value, Cem. Concr. Res. 16 (6), pp.853-863 (1986).
61. F. H. Wittmann, Mat. Constr. 1, p. 547 (1968).
62. P. J. Sereida, R. F. Feldman, J. Appl. Chem., 13, p. 150 (1974).
63. F. M. Lea, The chemistry of cement and concrete, ed. 3, p. 271, Chem. Publ. Com., New York 1971.
64. E. Leśniewska, C. Plassard, I. Pochard, A. Nonat, 12th ICCI, Session T 2 – 03.4, Montreal 2007.
65. F. P. Glasser, E. E. Lachowski, D. E. Macphee, Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities and free energies of formation, J. Am. Ceram. Soc., 70 (7), pp. 481-485 (1987).
66. W. Kurdowski, Korozja chlorkowa betonu, Cement Wapno Beton, 2, 56-60 (2002).