

IDRATAZIONE IN AUTOCLAVE DEI COSTITUENTI DEL CEMENTO PORTLAND IN PRESENZA DI CLORURO DI CALCIO (*)

AUTOCLAVE HYDRATION OF THE CONSTITUENTS OF PORTLAND CEMENT IN THE PRESENCE OF CALCIUM CHLORIDE (*)

Gerardo Chiochio, Mario Collepardi

INTRODUZIONE

È noto che la durata della stagionatura preliminare a temperatura ambiente influenza sensibilmente le proprietà meccaniche del calcestruzzo autoclavato. In precedenti lavori [1, 2] si è trovato che se si fa variare la durata della prestagionatura, alla fine del trattamento in autoclave risultano modificati sia il grado di idratazione del C_3S (**), sia la natura e le quantità relative dei prodotti ottenuti.

Nel presente lavoro è stata studiata l'influenza della prestagionatura sull'idratazione in autoclave di miscele di composti di cemento Portland con e senza aggiunta di cloruro di calcio. Poiché il cloruro di calcio viene impiegato per accelerare l'idratazione del cemento a temperatura ambiente, si è voluto esaminare se una variazione del grado di idratazione durante la prestagionatura a 25 °C, provocata dall'aggiunta del $CaCl_2$, potesse influenzare il grado di idratazione dei singoli composti, e il tipo e le quantità relative dei prodotti ottenuti alla fine del trattamento in autoclave.

PARTE SPERIMENTALE

I composti puri (C_3S , $\beta \cdot C_2S$, C_3A e C_4AF) sono stati preparati secondo le modalità descritte precedentemente [3]. Le miscele dei suddetti composti, le composizioni delle

(*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.

(**) C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; H = H_2O ; \bar{S} = SO_3 ; C-S-H = gelo idrosilicatico.

INTRODUCTION

It is well known that the precuring period at room temperature has a remarkable influence on the strength of the autoclaved concrete. Previous papers [1, 2] have shown that a change in the precuring period affects the degree of hydration of C_3S (**), as well as the nature and the relative amounts of the products obtained after the autoclave treatment.

The present work was undertaken in order to study the influence of precuring on the autoclave hydration of mixtures of the constituents of Portland cement, with and without the addition of $CaCl_2$. Since calcium chloride is used to speed up the hydration of cement at room temperature, it was thought interesting to see whether or not a change in the degree of hydration during the precuring at room temperature, caused by the addition of $CaCl_2$, could influence first the degree of hydration of the single constituents, and, second, the type and the relative amounts of the products obtained at the end of the autoclave treatment.

EXPERIMENTAL

The pure compounds (C_3S , $\beta \cdot C_2S$, C_3A and C_4AF) were prepared according to the procedures previously described [3]. The mixtures of these compounds, having the compositions

(*) Financial support by C.N.R.

(**) C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; H = H_2O ; \bar{S} = SO_3 ; C-S-H = Calcium silicate hydrate gel.

quali sono riportate nei successivi paragrafi, sono state macinate fino a raggiungere una superficie specifica di circa $2.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine). Ciascuna miscela è stata mescolata in contenitori di politetrafluoroetilene con acqua o con una soluzione $0,72 \text{ N}$ di CaCl_2 ; il rapporto liquido/solido è stato di $0,5$ cosicché il CaCl_2 aggiunto corrisponde al 2% in peso del solido. Dopo aver mantenuto le paste a 25°C per un tempo variabile compreso tra 0 e 16 ore, i campioni sono stati trasferiti in autoclave ed in circa 30 min hanno raggiunto la temperatura di 190°C . Dopo 5 ore di trattamento a vapore, i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente in circa 15 min. Le reazioni di idratazione sono state arrestate mediante macinazione sotto alcool etilico assoluto e successiva evacuazione alla pompa fino a raggiungere un vuoto di circa 1 mmHg .

Si è quindi proceduto all'analisi ai raggi X (XRD) per determinare l'intensità dei riflessi dei seguenti composti: C_3S ($2,18 \text{ \AA}$ e $3,02 \text{ \AA}$), $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$ ($2,28 \text{ \AA}$), C_3SH ($8,66 \text{ \AA}$), $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ ($2,41 \text{ \AA}$), CH ($1,93 \text{ \AA}$), C_1AF ($7,23 \text{ \AA}$), $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ ($5,13 \text{ \AA}$), $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($7,8 \text{ \AA}$). Si è anche misurata l'area della banda a 3 \AA per una valutazione sia pure approssimata del contenuto di C-S-H.

Su alcuni dei campioni sono state inoltre effettuate analisi termogravimetriche (TG) ed osservazioni al microscopio elettronico di scansione (SEM). Le modalità di esecuzione di queste prove sono descritte in precedenti lavori [1, 3, 4].

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

a) Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{S} - \text{CaCl}_2$

Nella Fig. 1 è mostrato l'effetto del CaCl_2 sull'idratazione in autoclave del C_3S . Le curve tratteggiate e continue si riferiscono rispettivamente al contenuto di C_3S anidro alla fine della prestagionatura e del trattamento in autoclave. In assenza del cloruro (Fig. 1a), la percentuale di C_3S che reagisce durante il trattamento in autoclave diminuisce all'aumentare del tempo di prestagionatura, soprattutto se quest'ultimo supera il valore di 4 ore. L'esame al microscopio elettronico della struttura morfologica del prodotto idratato a temperatura ambiente ha messo in evidenza che esso è costituito da un ammasso di lamine e fibre aderenti al substrato anidro [4-6]. Lo spessore della pellicola di prodotto idratato va aumentando con il tempo, mentre la porosità e l'area superficiale specifica dopo qualche ora di idratazione diminuiscono prima bruscamente e poi più lentamente [7, 8]. I prodotti ottenuti in autoclave, invece, appaiono costituiti da cristalli di dimensione sensibilmente maggiore e non formano una pellicola aderente ai granuli di C_3S anidro [1, 7]. Durante le prime ore di idratazione a 25°C l'aumento di spessore della pellicola di C-S-H e CH è parzialmente controbilanciato dall'aumento della loro porosità cosicché all'aumentare della prestagionatura diminuisce di poco il grado di idratazione alla fine del trattamento in autoclave. Se però il tempo della stagionatura preliminare è eccessivamente lungo (per esempio: 16 ore), l'aumento di spessore e la diminuzione di porosità della pellicola agiscono entrambi nel senso di ostacolare

reported in the following paragraphs were ground until a specific surface area of about $2,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ according to the Blaine method was obtained. Each mixture was then transferred into a polytetrafluoroethylene container and water (or a $0,72 \text{ N}$ solution of CaCl_2) was added to it; the liquid/solid ratio was $0,5$ and consequently the amount of CaCl_2 used was 2% with respect to the weight of the solid. The pastes so prepared were kept at 25°C for periods comprised between 0 and 16 hours and then transferred into the autoclave where they reached the temperature of 190°C in about 30 minutes. After the steam treatment, which lasted 5 hours, the samples were cooled down to room temperature in about 15 minutes. The hydration reaction was stopped grinding the samples under anhydrous ethyl alcohol and drying them by means of a vacuum pump until a vacuum of about 1 mmHg was attained.

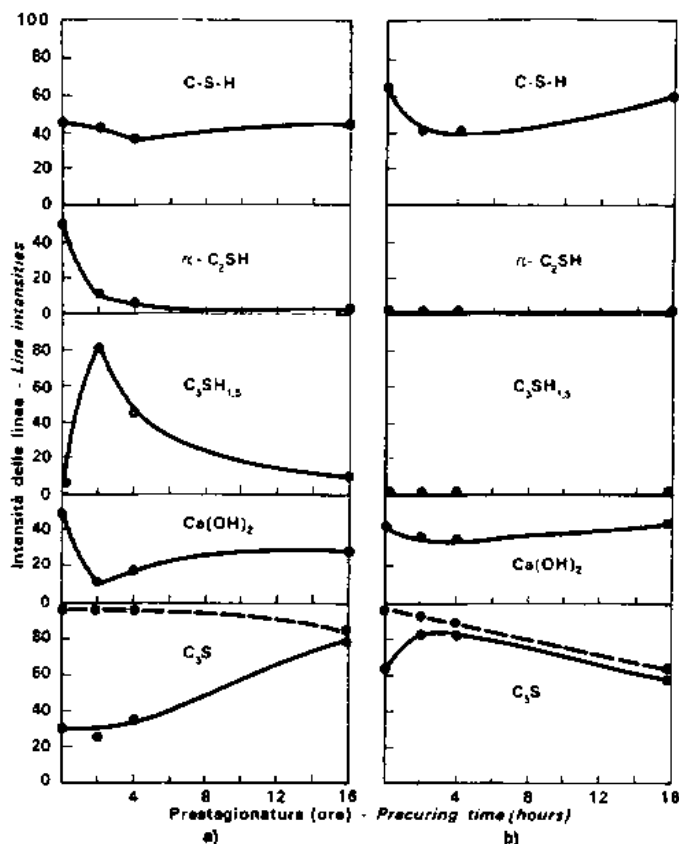
The dried specimens were submitted to the X-ray analysis (XRD) to determine the intensity of the peaks of the following compounds: C_3S ($2,18 \text{ \AA}$ and $3,02 \text{ \AA}$), $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$ ($2,28 \text{ \AA}$), C_3SH ($8,66 \text{ \AA}$), $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ ($2,41 \text{ \AA}$), CH ($1,93 \text{ \AA}$), C_1AF ($7,23 \text{ \AA}$), $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ ($5,13 \text{ \AA}$), $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($7,8 \text{ \AA}$). The area of the band at 3 \AA was also measured to evaluate the approximate quantity of C-S-H.

Some specimens were submitted also to thermogravimetric analysis (TG) and observed with the scanning electron microscope (SEM). The procedures followed for these experiments were described in previous papers [1, 3, 4].

RESULTS AND DISCUSSION

a) system $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{S} - \text{CaCl}_2$

Fig. 1 shows the effect of CaCl_2 on the autoclave hydration of C_3S . The dashed and solid lines indicate respectively the amount of anhydrous C_3S at the end of the precuring period and after the steam treatment. When CaCl_2 is absent (Fig. 1a), the percentage of C_3S reacted during the autoclave treatment decreases as the precuring time increases, particularly when this time exceeds 4 hours. The observation at the SEM of the morphology of the product hydrate, at room temperature has shown the presence of clusters of platelets and fibers coating the anhydrous substrate [4-6]. The thickness of the layer of the hydrated product increases with the time of hydration, whereas the porosity and the specific surface area after some hours decrease, first abruptly and later more slowly [7, 8]. The products obtained after the steam treatment, on the other hand, appear as crystals considerably larger in size, and do not form a film coating the granules of anhydrous C_3S [1, 7]. During the first hours of hydration at 25°C an increase in the thickness of the C-S-H and CH layers is accompanied by a parallel increase of their porosity, so that longer precuring only slightly affect the degree of hydration determined at the end of the autoclave treatment. However, when the precuring period becomes very long (for example 16 hours), the increase of the film thickness as well as the reduction of its porosity a-

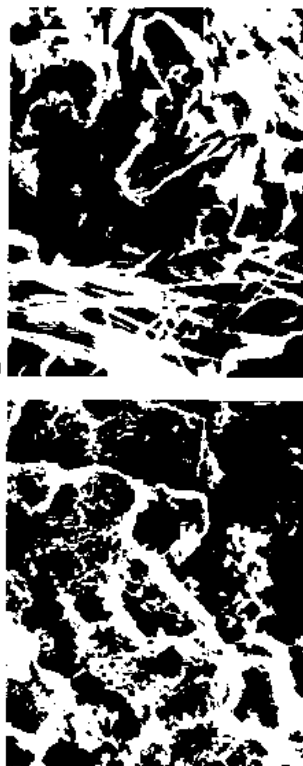


1 - Idratazione in autoclave del C_3S : a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

1 - Autoclave hydration of C_3S : a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$

2 - Microfotografia ($\times 3000$) della pasta di C_3S : a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

2 - Micrograph ($\times 3000$) of C_3S paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$



l'accesso dell'acqua durante il successivo trattamento a vapore.

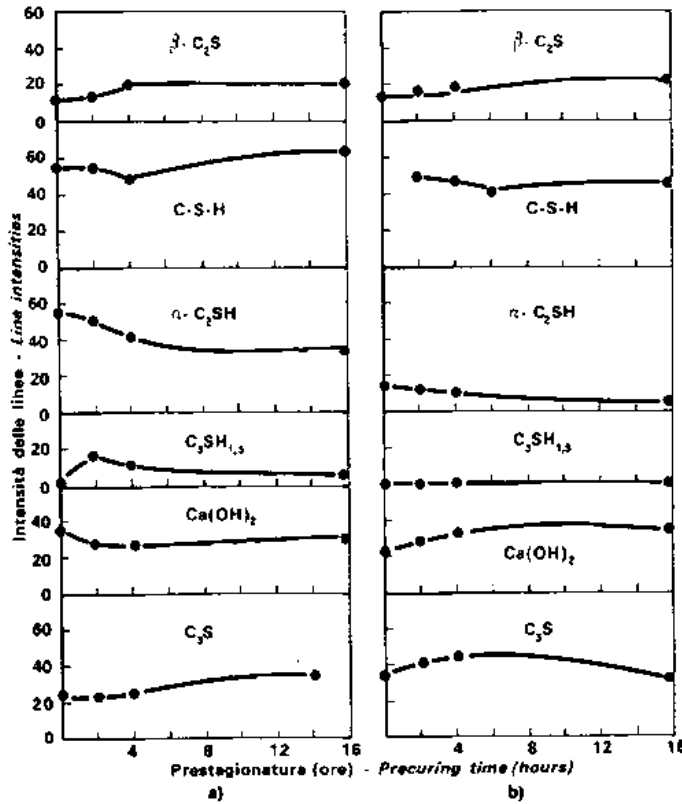
L'aggiunta di $CaCl_2$ al sistema $C_3S - H_2O$ provoca due importanti modifiche: la prima riguarda la velocità di reazione sia a $25^\circ C$ che in autoclave, la seconda modifica si riferisce al tipo di prodotto ottenuto alla fine del trattamento a vapore.

Sebbene il $CaCl_2$ acceleri sensibilmente il processo a temperatura ambiente [9], il grado di idratazione del C_3S durante il successivo trattamento in autoclave risulta minore nei campioni contenenti il cloruro (Fig. 1b). L'effetto appare più evidente se si confrontano le curve tratteggiate con quelle continue. Alla fine della prestagionatura, i campioni contenenti $CaCl_2$ presentano un grado di idratazione più alto, e quindi la reazione durante il successivo trattamento in autoclave risulta più lenta a causa del ritardante effetto esercitato dalla più spessa pellicola di prodotti idratati. Con una prestagionatura di 16 ore, per esempio, il grado di idratazione del C_3S in presenza di $CaCl_2$ subisce un incremento trascurabile durante il successivo trattamento a $190^\circ C$. Si potrebbe pensare che il maggiore spessore della pellicola di prodotto idratato a $25^\circ C$ in presenza di $CaCl_2$ sia controbilanciato dalla maggiore porosità dello stesso prodotto ottenuto con il cloruro [10, 11]. Tuttavia, a causa dell'alta temperatura in autoclave, la porosità e l'area superficiale specifica del prodotto precedentemente ottenuto a temperatura ambiente diminuiscono fortemente [7, 8, 12]. È sufficiente, per esempio, riscaldare il prodotto idratato per qualche ora a soli $75^\circ C$

both responsible for a slower rate of penetration of the water molecules during the following steam treatment.

The addition of $CaCl_2$ to the system $C_3S - H_2O$ results in two important changes: firstly, the reaction rate is affected, both at $25^\circ C$ and in autoclave; secondly, the type of the product obtained at the end of the steam treatment is different from that previously described.

Although calcium chloride remarkably speeds up the hydration process at room temperature [9], the degree of hydration of C_3S in the samples containing $CaCl_2$, determined after the subsequent steam treatment, is lower (Fig. 1b). Such effect can be seen more clearly comparing the dashed lines with the solid ones. At the end of the precuring period, the samples containing $CaCl_2$ show a higher degree of hydration, and therefore the reaction rate in the following autoclave treatment becomes slower, due to the thicker layer of the hydrated products. For example, with a precuring period of 16 hours the degree of hydration of C_3S in the presence of $CaCl_2$ increases only slightly during the steam treatment at $190^\circ C$. At this point it can be observed that the thicker coating formed at $25^\circ C$ in the presence of $CaCl_2$ has a higher porosity [10, 11] and consequently the rate of hydration during the autoclave treatment should not be much slower. However, the porosity and the specific surface area of the hydrated product obtained at room temperature decrease very rapidly at high temperature [7, 8, 12]. Heating the hydrated product, for example, at $75^\circ C$ for

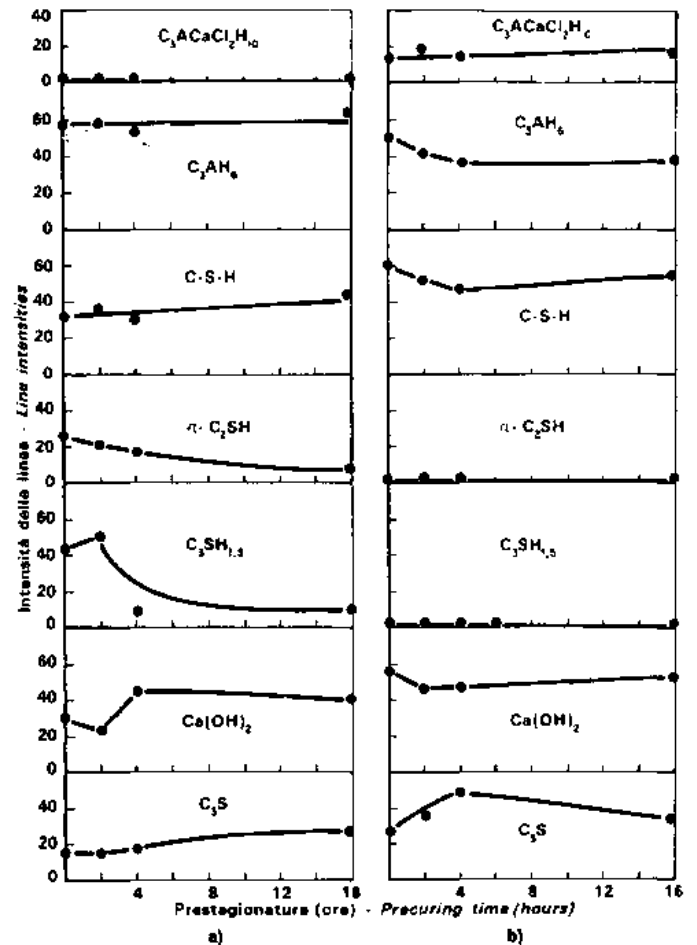


3 - Idratazione in autoclave della pasta di $C_3S-\beta C_2S$: a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

3 - Autoclave hydration of $C_3S-\beta C_2S$ paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$

per dimezzare l'area superficiale specifica [7, 12]. A causa di questo effetto, i valori della porosità e dell'area superficiale dei prodotti ottenuti con o senza $CaCl_2$ tendono ad uniformarsi, entrambi verso livelli più bassi, durante il trattamento ad alta temperatura. Pertanto è possibile che il maggior spessore della pellicola del prodotto formatosi a 25 °C in presenza di $CaCl_2$ sia di per sé sufficiente a provocare un più forte ritardo durante il successivo trattamento in autoclave.

A causa del contrastante effetto del cloruro sulla velocità di reazione a 25 °C e su quella a 190 °C, la percentuale di C_3S anidro alla fine del trattamento in autoclave prima aumenta e poi diminuisce all'aumentare del tempo di pre-stagionatura. Con una pre-stagionatura nulla o relativamente lunga (per esempio: 16 ore) la percentuale di C_3S idratata alla fine del trattamento a vapore, è maggiore di quella corrispondente ad un prodotto autoclavato dopo



4 - Idratazione in autoclave della miscela C_2S-C_3A : a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

4 - Autoclave hydration of C_2S-C_3A paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$

some hours results in a 50% decrease of its surface area [7, 12]. Due to this rapid aging effect at higher temperatures, the porosity and the specific surface area of the hydrated products obtained with and without $CaCl_2$, not only decrease rapidly when the samples are submitted to the steam treatment but, which is more important, their differences observed in the samples hydrated at room temperature with and without $CaCl_2$ tend to disappear upon heating. Consequently it seems reasonable to think that the thicker layer of the product formed at 25 °C in the presence of $CaCl_2$ is responsible for the slower rate of hydration observed during the autoclave treatment.

Due to the different influence of calcium chloride on the rate of the reaction at 25 °C and at 190 °C, the percentage of anhydrous C_3S found at the end of the steam treatment first increases and then decreases as the pre-curing period is increased. For example, the amount of hydrated product found after the steam treatment was higher, when the pre-curing period was zero or relatively long (16 hours), than the quantity observed when the pre-curing time was set at 4 hours

una prestagionatura di durata intermedia (per esempio: 4 ore). Infatti se la prestagionatura è nulla si verifica una rapida idratazione in autoclave, a causa del trascurabile spessore della pellicola. D'altra parte, se la prestagionatura è molto lunga il grado di idratazione risulta egualmente elevato alla fine del trattamento a vapore, a causa del forte effetto accelerante esercitato dal CaCl_2 sulla reazione a 25°C .

L'altro aspetto riguardante l'aggiunta del cloruro è, come si è detto, il tipo di prodotto ottenuto. Nei campioni privi di CaCl_2 oltre al CH ed al C-S-H sono ottenuti $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ ed il $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$. L' $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ è tanto più abbondante quanto più breve è la prestagionatura, mentre la quantità di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ è massima in corrispondenza di 2 ore di prestagionatura (Fig. 1a). Così per esempio il $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, determinato mediante TG, è circa il 53% del C_3S iniziale con una prestagionatura di 2 ore e diventa solo il 13% con una prestagionatura di 16 ore. Il valore del tempo in corrispondenza della massima quantità di C_3SH dipende tuttavia da altri fattori quali la finezza e la distribuzione granulometrica del C_3S , la presenza di impurezze, ecc. [2]. Le quantità di CH e di C-S-H dipendono non solo dalla percentuale di C_3S che si idrata, ma anche dalle quantità relative dei due silicati idrati cristallini ($\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ e $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$). Così, per esempio, il CH è minimo con una prestagionatura di 2 ore, in corrispondenza della quale è massima la quantità del composto più basico ($\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$), mentre il C-S-H è il silicato idrato predominante con prestagionature relativamente lunghe, per esempio 16 ore, in corrispondenza delle quali sia l' $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ che il $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ risultano trascurabili. In presenza di CaCl_2 , invece (Fig. 1 b), non si formano i silicati idrati cristallini, qualunque sia il tempo di prestagionatura. L'influenza negativa esercitata dal cloruro sulla formazione dei silicati idrati cristallini in autoclave, è simile a quella esercitata dallo stesso sale sulla formazione di un altro silicato idrato cristallino (l'afwillite) durante l'idratazione in mulino del C_3S a temperatura ambiente [9, 10].

Anche la struttura morfologica dei prodotti ottenuti risulta profondamente modificata dall'aggiunta del CaCl_2 : i cristalli fibrosi di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ (lunghi circa 10μ e spessi circa 1μ) e quelli a forma di blocchi rettangolari di $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ che si formano nei campioni privi di CaCl_2 (Fig. 2a), sono del tutto assenti nelle paste autoclavate in presenza di cloruro. In questo caso accanto ai cristalli di CH l'unico silicato idrato osservabile è costituito da fibre di C-S-H lunghe circa 1μ e spesse circa $0,1 \mu$, di dimensioni cioè circa 10 volte minori di quelle delle fibre di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ (Fig. 2b).

b) Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{S} - \beta \cdot \text{C}_2\text{S} - \text{CaCl}_2$

L'aggiunta del 40% di $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$ al C_3S (Fig. 3a) fa diminuire la quantità di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ in favore dell' $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$, il quale può essere prodotto oltre che dal C_3S anche dal $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$. La riduzione di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ è molto maggiore di

This result can be explained considering that, when there is no precuring at all, the autoclave hydration is fast, since the thickness of the coating film is negligible; when, on the other hand, the precuring time is relatively long, the degree of hydration after the steam treatment is always high, because of the strong accelerating effect of CaCl_2 on the reaction rate at 25°C .

The addition of CaCl_2 modifies not only the reaction rate, but, as was previously mentioned, also the type of product obtained. First the products obtained without the salt will be described, in order to point out the differences between them and those formed in the presence of calcium chloride. In the $\text{C}_3\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ system, besides CH and C-S-H, also $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ and $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ are detectable. The shorter the precuring period, the higher the amount of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$, whereas that of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ is highest for a precuring time of 2 hours (Fig. 1a). For example, the quantity of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, determined by means of TG, was about 53% of the initial weight of C_3S when the precuring time was 2 hours, but dropped to 13% only, when the precuring time was 16 hours. The precuring time corresponding to the highest amount of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, however, depends on other factors, such as the fineness and particle size distribution of C_3S , its purity and so on [2]. The quantities of CH and C-S-H depend not only on the percentage of C_3S hydrated, but also on the relative amounts of the two crystalline hydrated silicates ($\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ and $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$). Thus, for example, the quantity of CH is lowest for a precuring period of 2 hours, which corresponds to the highest amount of the more basic product ($\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$) whereas C-S-H is the prevailing hydrated silicate when the precuring period is relatively long, for example, 16 hours, and the quantities of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ and $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ are negligible. In the system $\text{C}_3\text{S} - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$, on the other hand, (Fig. 1b) the two crystalline hydrated silicates are never obtained, no matter how long is the precuring period. This adverse effect of the salt on the formation of the crystalline hydrated silicates in the autoclave treatment is similar to that found in the ball-mill hydration of C_3S at room temperature [9, 10], where the presence of calcium chloride inhibited the formation of afwillite, which is another crystalline hydrated silicate.

The morphology of the products obtained in the presence of CaCl_2 is also strongly affected: the fibrous crystals of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ (about $10 \mu\text{m}$ long and $1 \mu\text{m}$ thick) and the rectangular block-shaped crystals of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ formed without CaCl_2 (Fig. 2a) are totally absent in the autoclaved pastes containing the salt. In this case, besides the CH crystals, the only hydrated silicate detectable is C-S-H, which appears as fibers about $1 \mu\text{m}$ long and $0.1 \mu\text{m}$ thick, i.e. 1/10 of the size of the $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ fibers (Fig. 2b).

b) System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{S} - \beta \cdot \text{C}_2\text{S} - \text{CaCl}_2$

The addition of 40% $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$ to C_3S (Fig. 3a) results in a reduction of the amount of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, whereas the quantity of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$, which can be formed both from C_3S and $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$,



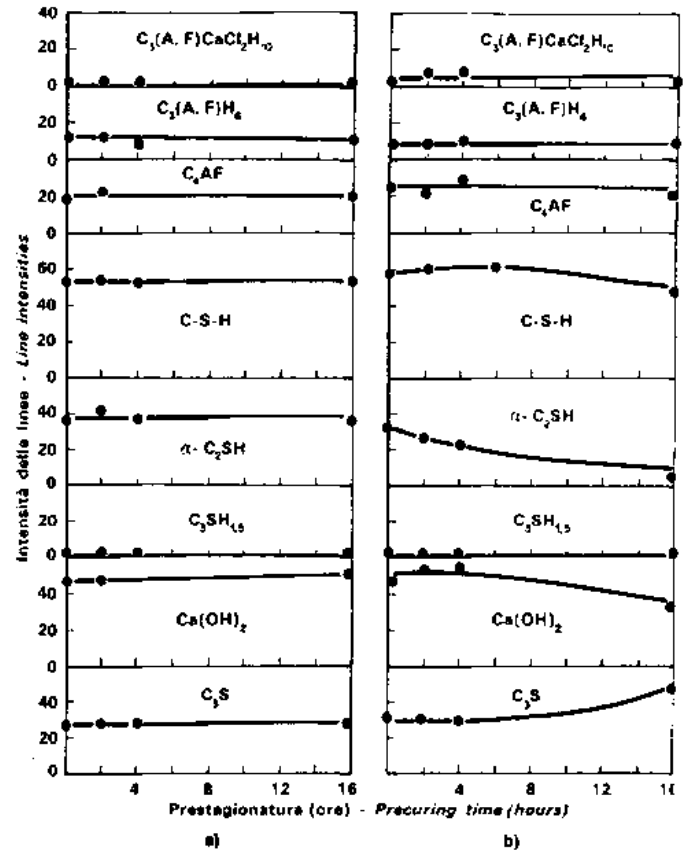
5 - Microfotografia ($\times 3000$) della pasta C_3S-C_3A
5 - Micrograph ($\times 3000$) of C_3S-C_3A paste



6 - Microfotografia ($\times 3000$) della pasta C_3S-C_3AF
6 - Micrograph ($\times 3000$) of C_3S-C_3AF paste

7 - Idratazione in autoclave della pasta di C_3S-C_3AF : a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

7 - Autoclave hydration of C_3S-C_3AF paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$



quella calcolabile dalla diminuzione del C_3S . Con una prestagionatura di 2 ore, per esempio, la percentuale di $C_3SH_{1.5}$ rispetto al solido iniziale passa da circa 53% nel campione contenente solo C_3S a 10% circa nel campione contenente il 60% di C_3S . È probabile che lo ione B^{3+} , aggiunto sotto forma di B_2O_3 per stabilizzare la fase beta del C_2S , abbia un effetto inibitore, al pari di altri ioni estranei (Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , ecc.), nella produzione di $C_3SH_{1.5}$ [2].

All'aumentare della prestagionatura (Fig. 3a), diminuisce la percentuale di C_3S che si idrata alla fine del trattamento in autoclave, diminuisce la percentuale di $\alpha \cdot C_2SH$ ottenuto, mentre la quantità di $C_3SH_{1.5}$ rimane massima con una prestagionatura di 2 ore. L'effetto della prestagionatura è invece trascurabile sull'idratazione in autoclave del $\beta \cdot C_2S$, probabilmente a causa del basso grado di idratazione del $\beta \cdot C_2S$ nell'intervallo di prestagionatura esaminato.

Per aggiunta del $CaCl_2$ (Fig. 3b) al sistema $H_2O-C_3S-\beta \cdot C_2S$ scompare completamente il $C_3SH_{1.5}$ ed è sensibilmente ridotta la quantità di $\alpha \cdot C_2SH$ soprattutto alle lunghe prestagionature. A causa di ciò il CH ed il C-S-H divengono predominanti tra i prodotti autoclavati dopo lunga prestagionatura. A differenza di quanto avviene con il C_3S , il $CaCl_2$ non presenta alcun apprezzabile effetto sul grado di idratazione in autoclave del $\beta \cdot C_2S$. Ciò è probabilmente da ascrivere al fatto che il cloruro non modifica apprezzabilmente la percentuale di $\beta \cdot C_2S$ idratato

is increased. The reduction in the amount of $C_3SH_{1.5}$ is much higher than expected, considering the smaller amount of C_3S . For example, if the pre-curing period is 2 hours the percentage of $C_3SH_{1.5}$, with respect to the initial solid found in the pure C_3S sample, was about 53%, but only 10% in the sample containing 60% of C_3S . It is likely that the B^{3+} ion, added as B_2O_3 to stabilize the beta phase of C_2S , inhibits, as other foreign ions do (Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} etc.) the formation of $C_3SH_{1.5}$ [2].

As the pre-curing time increases (Fig. 3a), the amount of C_3S hydrated at the end of the steam treatment decreases as well as the percentage of $\alpha \cdot C_2SH$, whereas the quantity of $C_3SH_{1.5}$ reaches a maximum for a pre-curing time of 2 hours. The influence of pre-curing is, on the other hand negligible on the steam hydration of $\beta \cdot C_2S$, probably because of the low degree of hydration of $\beta \cdot C_2S$ in the range of pre-curing periods examined.

Due to the addition of $CaCl_2$ (Fig. 3b) to the system $H_2O-C_3S-\beta \cdot C_2S$, $C_3SH_{1.5}$ completely disappears, and the amount of $\alpha \cdot C_2SH$ is considerably reduced, particularly for long pre-curing times. Consequently CH and C-S-H become the prevailing autoclaved products after long pre-curing times. Differently from what happens in the hydration of C_3S , $CaCl_2$ does not appreciably influence the autoclave hydration of $\beta \cdot C_2S$. This result could probably be ascribed to the fact that the addition of calcium chloride does no

a temperatura ambiente nell'intervallo di tempo corrispondente alla prestagionatura [13].

c) Sistema $H_2O - C_3S - C_3A - CaCl_2$

Con l'aggiunta del 20% di C_3A al C_3S si registrano sostanzialmente tre modifiche: 1) aumenta la quantità di $\alpha \cdot C_2SH$ a spese del $C_3SH_{1.5}$ soprattutto alle lunghe prestagionature (Fig. 4a); 2) varia la morfologia dei silicati idrati cristallini che appaiono in parte sotto forma di aggregati globulari (Fig. 5); 3) si ottengono quantità apprezzabili di C_3AH_6 (Fig. 4a). Con l'analisi TG si è determinato che si forma circa il 17-18% di C_3AH_6 espresso come C_3A rispetto al peso solito iniziale indipendentemente dalla prestagionatura; poiché non rimane del C_3A anidro alla fine del trattamento in autoclave, si può concludere che, nelle condizioni sperimentali adottate nel presente lavoro, una parte dell'allumina, pari a circa il 2-3% del C_3A , entra in soluzione solida dei silicati idrati. È probabile che l'entrata dello ione Al^{3+} nei reticoli dell' $\alpha \cdot C_2SH$ e del $C_3SH_{1.5}$ sia responsabile della trasformazione morfologica dei due silicati idrati cristallini (Fig. 5).

L'aggiunta di $CaCl_2$ (Fig. 4b) al sistema $H_2O - C_3S - C_3A$ provoca un ritardo dell'idratazione in autoclave del C_3S e la completa scomparsa dei due silicati idrati cristallini. Oltre a queste modificazioni già discusse nel paragrafo a), l'aggiunta del $CaCl_2$ provoca la formazione del cloroaluminato idrato, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$, a spese del C_3AH_6 .

d) Sistema $H_2O - C_3S - C_4AF - CaCl_2$

L'aggiunta del 20% di C_4AF al C_3S ha come effetto principale di impedire del tutto la formazione di $C_3SH_{1.5}$ e di favorire quella dell' $\alpha \cdot C_2SH$ soprattutto alle lunghe prestagionature (Fig. 7a). Anche in questo caso, cambia radicalmente la morfologia del prodotto idratato che si presenta sotto forma di un aggregato globulare (Fig. 6).

Per aggiunta del $CaCl_2$ al sistema $H_2O - C_3S - C_4AF$, si verifica, soprattutto alle lunghe prestagionature, una riduzione sia del C_3S idratato alla fine del trattamento in autoclave, sia dell' $\alpha \cdot C_2SH$ ottenuto, mentre rimane completamente impedita la formazione del $C_3SH_{1.5}$ (Fig. 7b).

e) Sistema $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF - CaCl_2$

L'aggiunta del 10% di C_3A e del 10% di C_4AF al C_3S provoca modifiche simili a quelle riscontrate con l'aggiunta del solo C_3A o del solo C_4AF . In particolare, risulta completamente impedita la formazione di $C_3SH_{1.5}$ mentre aumenta la quantità di $\alpha \cdot C_2SH$ soprattutto alle lunghe prestagionature (Fig. 8a). Inoltre, una parte del C_4AF rimane anidra alla fine del trattamento a vapore, mentre si forma circa l'8-10% di idrato cubico espresso come C_3AH_6 .

L'aggiunta di $CaCl_2$ al sistema $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF$ provoca un ritardo nell'idratazione del C_3S , una riduzione del silicato idrato cristallino $\alpha \cdot C_2SH$ ed infine la formazione del $C_3(A, F) \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$ (Fig. 8b).

modify appreciably the percentage of $\beta \cdot C_2S$ hydrated at room temperature during the precuring period [13].

c) System $H_2O - C_3S - C_3A - CaCl_2$

Upon addition of 20% C_3A to C_3S , three modifications can be observed: 1) the amount of $\alpha \cdot C_2SH$ increases at the expense of $C_3SH_{1.5}$, particularly for long precuring times (Fig. 4a); 2) the morphology of the hydrated crystalline silicates is changed, and the products appear partly as globular aggregates (Fig. 5); 3) appreciable quantities of C_3AH_6 are obtained (Fig. 4a). The TG has shown that about 17-18% of C_3A is transformed into C_3AH_6 , independently of the precuring period. Since the anhydrous C_3A is absent after the steam treatment, it can be concluded that, in the experimental conditions of the present work, part of the alumina, about 2-3% of C_3A , has been dissolved into the lattice of the hydrated silicates, with the formation of a solid solution. It is likely that the penetration of the Al^{3+} ions into the lattice of $\alpha \cdot C_2SH$ and $C_3SH_{1.5}$ is responsible for the morphological change of the two crystalline hydrated silicates (Fig. 5).

The addition of $CaCl_2$ (Fig. 4b) to the system $H_2O - C_3S - C_3A$ has the effect of retarding the autoclave hydration of C_3S and inhibiting completely the formation of the two crystalline hydrated silicates. Besides these modifications, already discussed in paragraph a), the addition of $CaCl_2$ results in the formation of the hydrated chloroaluminate, $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$, at the expense of C_3AH_6 .

d) System $H_2O - C_3S - C_4AF - CaCl_2$

The addition of 20% C_4AF to C_3S has the main effect of inhibiting completely the formation of $C_3SH_{1.5}$ and of favoring that of $\alpha \cdot C_2SH$, particularly with long precuring times (Fig. 7a). Also in this case a change takes place in the morphology of the hydrated product, which appears as a globular aggregate (Fig. 6).

The addition of $CaCl_2$ to the system $H_2O - C_3S - C_4AF$, particularly with long precuring times, causes a reduction both of the amount of C_3S hydrated after the steam treatment and of the $\alpha \cdot C_2SH$; moreover, the formation of $C_3SH_{1.5}$ is totally inhibited (Fig. 7b).

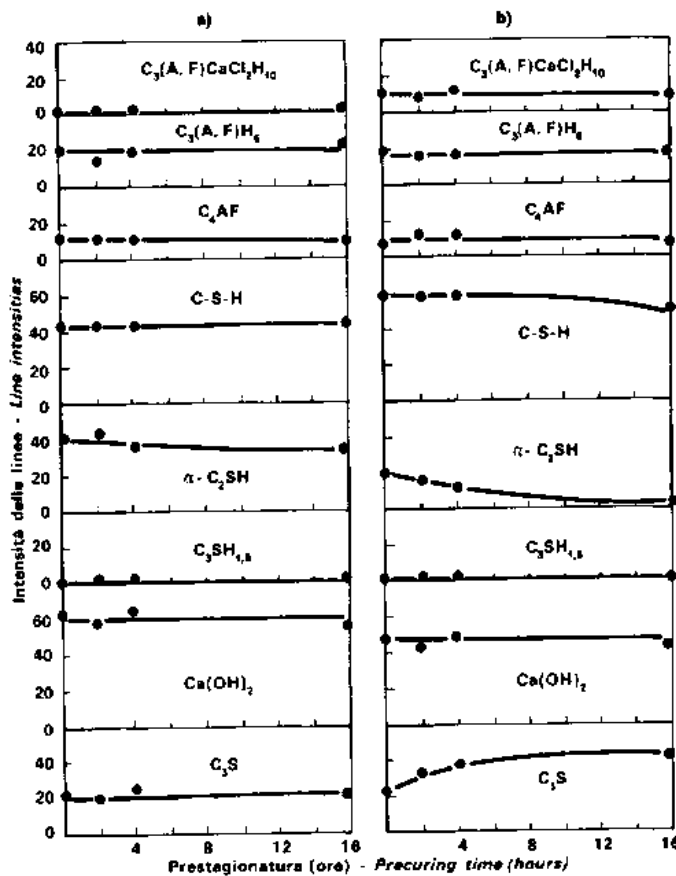
e) System $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF - CaCl_2$

The addition of 10% C_3A and 10% C_4AF to C_3S results in changes similar to those observed when either C_3A or C_4AF were added. In particular, the formation of $C_3SH_{1.5}$ is completely inhibited, where as the quantity of $\alpha \cdot C_2SH$ is increased especially at long precuring times (Fig. 8a). Furthermore, part of C_4AF remains unhydrated at the end of the steam treatment and about 8-10% of the cubic hydrate as C_3AH_6 is formed.

The addition of $CaCl_2$ to the system $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF$ causes a slower hydration of C_3S , a reduction of the amount of the crystalline hydrated silicate $\alpha \cdot C_2SH$ and finally the formation of $C_3(A, F) \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$ (Fig. 8b).

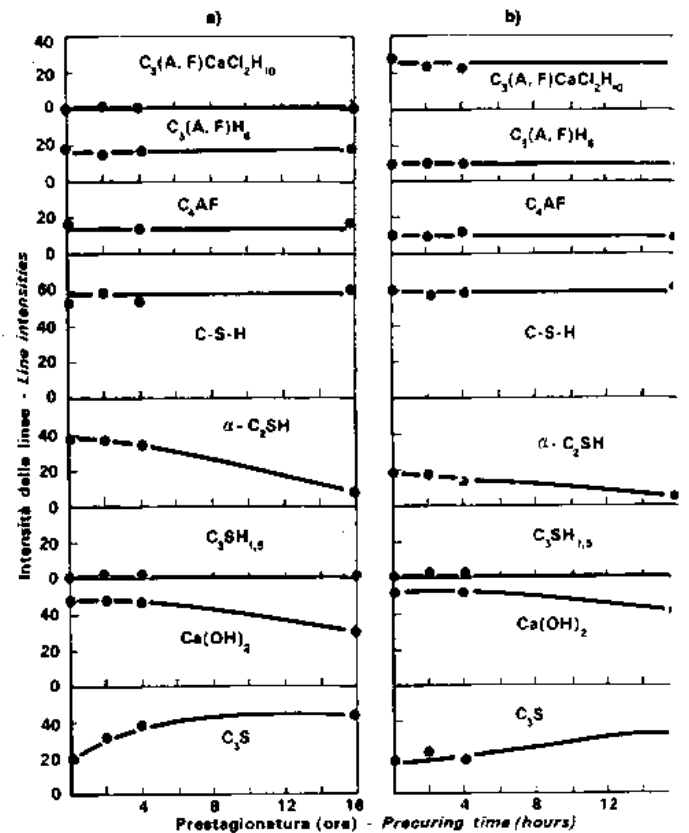
f) Sistema $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2$
 L'aggiunta di gesso al sistema $C_3S - C_3A - C_4AF$ (Fig. 9a) provoca un ritardo dell'idratazione del C_3S solo con tempi di prestagionatura molto lunghi (per esempio 16 ore). Indipendentemente dalla durata della prestagionatura, la formazione del $C_3SH_{1.5}$ risulta completamente impedita, mentre il CH e l' $\alpha \cdot C_2SH$ sono prodotti in minore quantità nei campioni prestagionati a lungo a causa della minore idratazione del C_3S . È degno di nota che alla fine del trattamento in autoclave non sono stati osservati né $C_3(A, F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, né $C_3(A, F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, né $CaSO_4$. Questi ultimi due prodotti si sarebbero potuti formare per decomposizione dell'ettringite a $190^\circ C$ [14]. La mancanza dei summenzionati composti come anche di alluminati o ferriti di calcio idrati, conferma [14, 15] che gli ioni Al^{3+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} vengono incorporati nel reticolo dei silicati idrati ottenuti in autoclave. Risultati simili sono stati ottenuti in miscele autoclavate di $C_3S - C_3A - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e di $C_3S - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [3].

f) System $H_2O - C_3S - C_3A - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2$
 The addition of gypsum to the system $C_3S - C_3A - C_4AF$ (Fig. 9a) results in a retarded hydration of C_3S only with very long precuring times (for example 16 hours). Independently of the length of the precuring period, the formation of $C_3SH_{1.5}$ is completely inhibited; secondly, the amounts of CH and $\alpha \cdot C_2SH$ become smaller in the samples precured for a long time, due to the lower degree of hydration of C_3S . It is worth reporting that at the end of the autoclave treatment $C_3(A, F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, $C_3(A, F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ and $CaSO_4$ have never been detected. The last two compounds could have been formed by decomposition of ettringite at $190^\circ C$ [14]. The fact that such compounds were never found, as well as the absence of calcium aluminate hydrated and calcium ferrites hydrated, is a further proof [14, 15], that the Al^{3+} , Fe^{3+} and SO_4^{2-} ions are incorporated into the lattice of the hydrated silicates obtained after the steam treatment. Similar results have been obtained in the steam treatment of mixtures of $C_3S - C_3A - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $C_3S - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [3].



8 - Idratazione in autoclave della pasta $C_3S - C_3A - C_4AF$: a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

8 - Autoclave hydration of $C_3S - C_3A - C_4AF$ paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$



9 - Idratazione in autoclave della pasta di $C_3S - C_3A - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O$: a) senza $CaCl_2$; b) con $CaCl_2$

9 - Autoclave hydration of $C_3S - C_3A - C_4AF - CaSO_4 \cdot 2H_2O$ paste: a) without $CaCl_2$; b) with $CaCl_2$

Le principali modifiche provocate dall'aggiunta del CaCl_2 (Fig. 9b) al sistema $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_4\text{AF} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono state: una diminuzione nella produzione di $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ e la formazione di $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{12}$.

CONCLUSIONI

Gli effetti della prestagionatura sull'idratazione in autoclave del C_3S sono profondamente modificati dalla presenza di alcuni composti del clinker (C_3A e C_4AF) e dal CaCl_2 . Minori modifiche sono invece provocate dall'aggiunta del $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$ se si eccettua una diminuzione della quantità di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ ottenuto. In particolare il CaCl_2 ed il C_4AF impediscono la formazione del $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ che viene inoltre ostacolata in minor misura anche dalla presenza del C_3A . Risultati analoghi furono ottenuti in presenza di gesso [3]. Si può concludere, quindi, che qualsiasi ione (Cl^- , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+}) estraneo al reticolo cristallino del $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ ne ostacola la formazione.

La produzione di $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ per idratazione del C_3S è favorita dalla presenza del C_3A , del C_4AF , oltre che naturalmente del $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$. Il CaCl_2 impedisce completamente la formazione dell' $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ per idratazione del C_3S e ostacola sensibilmente la produzione dello stesso silicato idrato dal $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$.

La percentuale di C_3S idratato in autoclave è sensibilmente diminuita per effetto del CaCl_2 , e ciò è probabilmente da mettere in relazione con la formazione di una più spessa pellicola di prodotto idratato durante la prestagionatura a temperatura ambiente e con un rapido addensamento della stessa pellicola durante il trattamento ad alta temperatura. Risulta, invece, trascurabile l'influenza esercitata dal cloruro sul grado di idratazione in autoclave degli altri composti ($\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$, C_3A e C_4AF). In presenza del CaCl_2 inoltre si osserva la formazione di cloro alluminati.

L'influenza del tempo di prestagionatura sulle quantità dei prodotti ottenuti per idratazione del C_3S è modificata solo quantitativamente, ma non qualitativamente dalla presenza degli altri composti: la quantità di $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$, infatti, diminuisce all'aumentare della prestagionatura; il contenuto di $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, quando questo composto è presente, è massimo in corrispondenza di un determinato tempo di prestagionatura; anche in presenza degli altri composti del clinker e del CaCl_2 , più lunga è la prestagionatura, minore è la percentuale di C_3S idratato. Infine, con tempi di prestagionatura relativamente lunghi, i prodotti predominanti sono il CH ed il C-S-H. Quest'ultimo risultato conferma l'ipotesi precedentemente avanzata [1, 16] che la produzione di silicati idrati cristallini a partire dal gelo idrosilicatico è possibile solo con C-S-H fresco che non sia stato invecchiato eccessivamente.

* * *

Gli autori ringraziano il Prof. R. Turriziani per il suo interessamento a questo lavoro.

Maggio 1974

Istituto di Chimica Applicata e Industriale - Cattedra di Tecnologia dei materiali e Chimica Applicata - Facoltà di Ingegneria - Università di Roma - 18, Via Eudossiana - 00184 Roma.

The main changes observed upon addition of CaCl_2 (Fig. 9b) to the system $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_4\text{AF} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were first a reduction in the amount of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$, and second the formation of $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{12}$.

CONCLUSIONS

The influence of precuring on the autoclave hydration of C_3S is profoundly altered by the presence of some constituents of clinker (C_3A and C_4AF) and by CaCl_2 . Less important changes are caused by the addition of $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$, apart from a reduction in the amount of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$ obtained. In particular both CaCl_2 and C_4AF inhibit the formation of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, which is hampered, even though to a lesser extent, also by the presence of C_3A . Similar results were obtained with gypsum [3]. It can be concluded, therefore, that any foreign ion (Cl^- , SO_4^{2-} , Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+}) interferes with the formation of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$.

The formation of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ in the hydration of C_3S is favored by the presence of C_3A , C_4AF and, obviously, $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$. Calcium chloride completely inhibits the formation of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ in the hydration of C_3S and strongly hampers the formation of the same product in the hydration of $\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$.

The percentage of hydrated C_3S is considerably reduced in the presence of CaCl_2 ; this result might be ascribed to the formation of a thicker layer of hydrated product during the precuring at room temperature and to the rapid decrease in porosity of this film during the steam treatment. The influence of calcium chloride on the degree of hydration of the other autoclaved products ($\beta \cdot \text{C}_2\text{S}$, C_3A and C_4AF), is, on the other hand, negligible. Moreover, in the presence of CaCl_2 , the formation of chloroaluminates is observed.

The effect of the precuring time on the amounts of the products obtained in the hydration of C_3S is modified by the presence of the other compounds; however the changes noticed are quantitative and not qualitative. In fact, the quantity of $\alpha \cdot \text{C}_2\text{SH}$ decreases as the precuring time increases; the amount of $\text{C}_3\text{SH}_{1.5}$, when this compound is present, is highest when a certain precuring time is chosen; the longer the precuring period, the smaller the percentage of hydrated C_3S , even when the other constituents of clinker are present. Finally, with relatively long precuring times the prevailing products are CH and C-S-H. This last result confirms the hypothesis previously suggested [1, 16], that the formation of the crystalline hydrated silicates from the hydrated silicate gel is possible only when C-S-H has not been aged too much.

* * *

Thanks are due to Prof. R. Turriziani for his interest to this work.

May, 1974.

BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

- [1] V. ALUNNO-ROSSETTI, G. CHIOCCIO, M. COLLEPARDI: *Cement and Concrete Research*, 3, 665 (1973).
- [2] G. CHIOCCIO, M. COLLEPARDI: « Influence of precuring on high-pressure steam hydration of tricalcium silicate. II. Effect of the fineness of tricalcium silicate ». Lavoro accettato per la pubblicazione su *Cement and Concrete Research*.
- [3] G. CHIOCCIO, M. COLLEPARDI: « Influence of precuring on high-pressure steam hydration of tricalcium silicate in the presence of other constituents of Portland cement ». Lavoro accettato per la pubblicazione su *Cement and Concrete Research*.
- [4] M. COLLEPARDI: *Cement and Concrete Research*, 3, 645 (1973).
- [5] F. V. LAWRENCE JR., J. F. YOUNG: *Cement and Concrete Research*, 3, 149 (1973).
- [6] F. V. LAWRENCE JR., J. F. YOUNG: *Cement and Concrete Research*, 3 (1973).
- [7] M. COLLEPARDI: *Proceedings of the Symposium « Pore Structure and Properties of Materials »*, Vol. I, pag. B29-B45, Praga (1973).
- [8] M. COLLEPARDI, B. MARCHESI: *Cement and Concrete Research*, 2, 57 (1972).
- [9] M. COLLEPARDI, L. MASSIDA: *J. American Ceramic Society*, 54, 421 (1971).
- [10] M. COLLEPARDI, G. ROSSI, G. USAI: « L'idratazione in pasta ed in mulino a sfere del silicato tricalcico in presenza di cloruro di calcio », *Industria Italiana del Cemento*, 38, 657 (1968).
- [11] M. COLLEPARDI, G. ROSSI, M. C. SPIGA: *Annali di chimica*, 61, 137 (1971).
- [12] M. COLLEPARDI, L. MASSIDA, G. USAI: « La cinetica ed il meccanismo d'invecchiamento del "gelo tobermoritico" », *Il Cemento*, 68, 3-8 (1971).
- [13] M. COLLEPARDI, L. MASSIDA: *J. American Ceramic Society*, 56, 181 (1973).
- [14] V. ALUNNO-ROSSETTI, G. CHIOCCIO, M. COLLEPARDI: « Stagionatura a vapore e resistenza dei cementi Portland in soluzione di solfato sodico », *Il Cemento*, 70, 23-32 (1973).
- [15] G. CHIOCCIO, M. COLLEPARDI, R. TURRIZIANI: « Substituted hydrated calcium silicates obtained in autoclave hydration ». In corso di pubblicazione.
- [16] E. L. BUCKLE, H. F. W. TAYLOR: *J. Applied Chemistry*, 9, 163 (1969).

Idratazione in autoclave dei costituenti del cemento Portland in presenza di cloruro di calcio - Riassunto - È stata studiata l'influenza della prestagionatura a temperatura ambiente sull'idratazione in autoclave a 190 °C di miscele di composti del cemento Portland con e senza aggiunta di cloruro di calcio. Gli effetti della prestagionatura sull'idratazione a vapore ad alta pressione del C₃S sono profondamente modificati dalla presenza del C₃A, del C₄AF, del CaSO₄ · 2H₂O e del CaCl₂. Minori modifiche sono invece provocate dal βC₂S.

Autoclave hydration of the constituents of Portland cement in the presence of calcium chloride - Synopsis - The influence of precuring at room temperature on the autoclave hydration at 190 °C of mixtures of Portland cement compounds with and without calcium chloride has been studied. The effects of precuring on the high-pressure steam hydration of C₃S are strongly dependent on the presence of C₃A, C₄AF, CaSO₄ · 2H₂O and CaCl₂. Minor changes are caused by the presence of βC₂S.

Hydratation en autoclave des constituants du ciment Portland en presence du chlorure de calcium - Résumé - On a étudié l'influence du traitement préliminaire à la température ambiante sur l'hydratation en autoclave à 190 °C des constituants du ciment Portland avec et sans le chlorure de calcium. L'influence du traitement préliminaire sur l'hydratation à vapeur à haute pression du C₃S est particulièrement changée par l'addition de C₃A, C₄AF, CaSO₄ · 2H₂O et CaCl₂. Variations moins importantes sont provoquées pour addition du βC₂S.

Hydratation im Druckkessel von Portlandzementzusammensetzungen in Gegenwart von Kalziumchlorid - Zusammenfassung - Es wurde der Einfluss der Vorbehandlung in Raumtemperatur auf die Druckkesselhydratation bei 190 °C von Portlandzementmischungen mit und ohne Zusatz von Kalziumchlorid untersucht. Die Wirkungen der Vorbehandlung auf die Dampfdruckhydratation des C₃S werden von der Gegenwart des C₃A, des C₄AF, des CaSO₄ · 2H₂O und des CaCl₂ vollkommen verändert. Kleinere Veränderungen werden jedoch vom βC₂S verursacht.