

**RICERCA SUL  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  IDENTIFICATO NEI CALCESTRUZZI ATTAC-  
CATI DAL  $\text{CaCl}_2$**

***RESEARCH ON  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  IDENTIFIED IN CONCRETES DAMAGED BY  
 $\text{CaCl}_2$  ATTACK***

**S. Monosi, M. Collepardi**

## RICERCA SUL $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ IDENTIFICATO NEI CALCESTRUZZI ATTACCATI DAL $\text{CaCl}_2$

## RESEARCH ON $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ IDENTIFIED IN CONCRETES DAMAGED BY $\text{CaCl}_2$ ATTACK

S. Monosi, M. Colleparoli

### INTRODUZIONE

L'aggressione che il cloruro di calcio, utilizzato in inverno come sale disgelante, esercita nei confronti del calcestruzzo, sebbene ancora poco nota, può portare ad un forte degrado del calcestruzzo stesso.

Chatterji e Jensen [1] hanno mostrato che soluzioni acquose di cloruro di calcio al 30%, accompagnate da basse temperature (inferiori ai  $20^\circ\text{C}$ ), provocano marcati effetti degradanti che si manifestano con rigonfiamenti seguiti da formazione di fessure.

Chatterji [2] ha anche mostrato che in una pasta di cemento Portland, in contatto con soluzioni acquose di  $\text{CaCl}_2$ , avvengono delle reazioni chimiche tra il cemento idratato ed il cloruro. Tali reazioni portano alla formazione di monocloroalluminato idrato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) in paste di cemento conservate in soluzioni di cloruro di concentrazione compresa tra 5 e 30% e a temperature tra 5 e  $40^\circ\text{C}$ . Nel caso di concentrazioni superiori al 15% e temperature inferiori ai  $20^\circ\text{C}$ , accanto al cloroalluminato, Chatterji ipotizza la formazione di un sale complesso (a base di  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e/o  $\text{CaCO}_3$ ) e attribuisce alla cristallizzazione di questo sale la responsabilità del danneggiamento del calcestruzzo.

Berntsson e Chandra [3] hanno analizzato ai raggi X alcune strutture in calcestruzzo degradate dal  $\text{CaCl}_2$  ed hanno segnalato la presenza dei picchi del cloruro di calcio idrato, di

### INTRODUCTION

*Even if the mechanism of the  $\text{CaCl}_2$ , used as deicing salt in winter, as aggressive agent of concrete is not yet completely clarified, it is sure that  $\text{CaCl}_2$  causes a strong degradation of the concrete.*

*Chatterji and Jensen [1] demonstrated that a  $\text{CaCl}_2$  30% aqueous solution, at a temperature below  $20^\circ\text{C}$ , causes degradation, swelling, as well as cracking of the concrete.*

*Chatterji [2] also demonstrated that a chemical reaction occurs between hydrated Portland cement and  $\text{CaCl}_2$  solution. According to his opinion, the result of this reaction, when cement paste is kept in 5-30%  $\text{CaCl}_2$  aqueous solution at temperature of  $5-40^\circ\text{C}$ , is the formation of hydrate monochloroaluminate ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Moreover, Chatterji found that if  $\text{CaCl}_2$  concentration is higher than 15% and the temperature is lower than  $20^\circ\text{C}$ , also a complex salt (containing  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and/or  $\text{CaCO}_3$ ) can form. The crystallization of this salt would be responsible of the concrete damage.*

*Berntsson and Chandra [3] studied the deterioration of some concrete structures by  $\text{CaCl}_2$  by X-ray analysis; they were able to identify the hydrate calcium chloride and*

monocloroalluminato idrato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e di alcuni picchi appartenenti ad un composto non identificato.

In un precedente lavoro [4], condotto su paste di cemento Portland immerse in soluzioni di  $\text{CaCl}_2$  al 30%, gli autori del presente articolo hanno rilevato, mediante analisi diffrattometrica ai raggi X di campioni umidi, oltre alla formazione del cloroalluminato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), la presenza di picchi a 8,34, 4,17, 2,78 Å che sono stati attribuiti alla formazione di un ossicloruro di composizione  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Questi picchi, che altri autori non hanno rilevato, scomparivano essiccando i campioni macinati e lavati con solventi per asciugarli prima dell'analisi ai raggi X.

Con il presente lavoro si è voluto approfondire lo studio sull'ossicloruro di calcio summenzionato: in particolare si sono volute individuare sia le condizioni necessarie affinché esso si formi, sia la sua stabilità in ambienti con differenti umidità relative.

#### MATERIALI E PROCEDURE

Sono stati confezionati dei provini in pasta di cemento Portland con rapporto acqua/cemento (a/c) pari a 0,32.

Questi provini, dopo una stagionatura in acqua di una settimana, sono stati conservati in soluzione di  $\text{CaCl}_2$  al 30% e a temperatura di 5°C per circa 2 mesi.

Quando si è rilevato visivamente un forte degrado della pasta cementizia, si è prelevata una porzione degradata e, dopo macinazione, si è effettuata l'analisi diffrattometrica ai raggi X. L'analisi è stata condotta sia sulla pasta tal quale, ossia senza alcun preliminare trattamento essiccante, sia sulla pasta lavata con alcool metilico, filtrata e conservata in contenitore a umidità relativa inferiore all'1%.

Sono state inoltre preparate delle miscele costituite da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  con diverse composizioni (Tabella I). Le miscele così ottenute, dopo un giorno a 20°C, sono state anch'esse analizzate mediante diffrattometria ai raggi X, eseguita sia sul campione tal quale (umido), sia sulla polvere essiccata mediante il trattamento già descritto per le paste cementizie.

#### DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Nella fig. 1 sono mostrati i diffrattogrammi della pasta di cemento analizzata umida (a) ed essiccata (b). Nel diffrattogramma della pasta umida si può osservare il picco a 7,89 Å appartenente al cloroalluminato  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ed i picchi a 8,34, 4,17, 2,78 Å che sono stati riconosciuti, già in un precedente lavoro [4], come i riflessi principali dell'ossicloruro di calcio di composizione  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Si evidenzia inoltre la totale assenza dell'idrossido di calcio, impegnato evidentemente nella reazione con il cloruro di calcio per formare l'ossicloruro sopra menzionato.

*hydrate monochloroaluminate ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) peaks and some other ones of an unidentified compound.*

*In a previous paper [4] on Portland cement pastes in 30% aqueous solution, the authors of the present article, by X-ray diffraction analysis on moist samples, identified not only the presence of  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  but also peaks at 8,34, 4,17, 2,78 Å which were attributed to the oxychloride  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . These peaks, which have not been identified by other authors, disappeared on drying the samples, by grinding and washing the sample with anhydrous solvents before the X-ray diffraction analysis.*

*The purpose of the present paper is a deeper investigation on the X-ray diffractometric features of the above-mentioned oxychloride as well as to establish the conditions for its formation and stability under different relative humidity.*

#### MATERIALS AND PROCEDURE

*Cement paste specimen with a water/cement ratio of 0,32 have been prepared.*

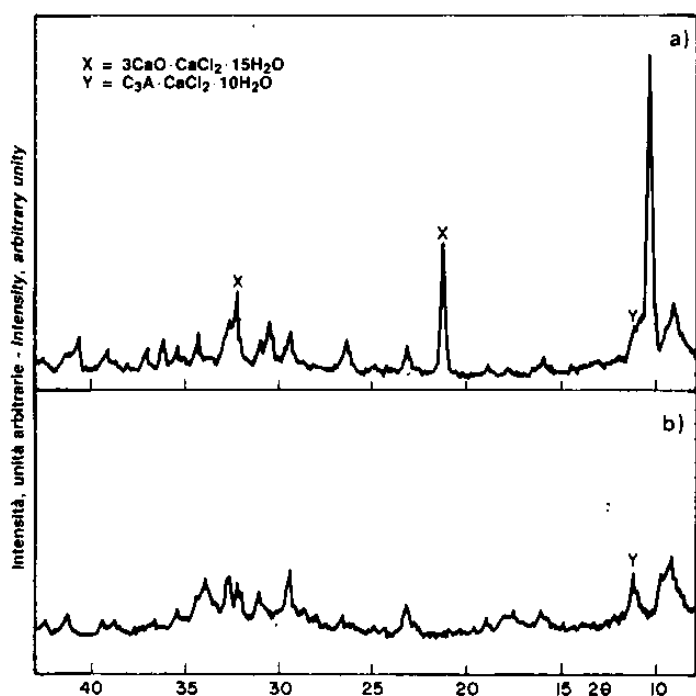
*The specimens have been cured in water for a week and then placed in 30%  $\text{CaCl}_2$  aqueous solution at 5°C for two months.*

*When the damage of the cement paste was evident, a portion of the degraded sample was ground and analyzed by X-ray diffraction. This analysis has been carried out on the wet cement paste and on the same cement paste washed with methyl alcohol, filtered and dried 1 day at relative humidity less than 1%.*

*Mixtures of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  and water with different compositions have been prepared (Table I). After a day at 20°C, also these samples (wet or dry) have been analyzed by X-ray diffraction by following the same above procedures of the cement pastes.*

#### RESULTS AND DISCUSSION

*In fig. 1 two diffraction patterns, (a) and (b), of the same cement paste are shown: (a) concerns the wet sample, and (b) the dried one. In the wet sample the following X-ray peaks have been observed: the 7,78 Å peak, which belongs to the chloroaluminate  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , and the 8,34, 4,17, 2,78 Å peaks, already identified in a previous investigation [4] as main lines of the calcium oxychloride  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Moreover, the calcium hydroxide is absent because of its combination with calcium chloride to form the above-mentioned oxychloride.*



Nel diffrattogramma della pasta essiccata risultano assenti tutti i riflessi tipici del  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Se ne deduce che il processo di essiccazione, condotto con la procedura già descritta, porta alla scomparsa di tali riflessi.

Per studiare più in dettaglio questo particolare comportamento, responsabile probabilmente del fatto che i picchi a 8,34, 4,17, 2,78 Å non sono stati individuati da altri autori, si sono preparate le tre miscele di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$  descritte in Tabella I.

Nella fig. 2 sono riportati i diffrattogrammi delle tre miscele della Tab. I confezionate con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$  a differenti rapporti molari  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  (3/1, 1/1, 1/3), dopo un giorno di idratazione.

Nella fig. 2a è mostrato il diffrattogramma del campione con rapporto molare  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  di 3/1: accanto ai riflessi dell'idrossido di calcio residuo, si possono osservare altri picchi che, in base ai dati riportati in letteratura [5] integrati da nostri dati [4], risultano essere i riflessi dell'ossicloruro di calcio di composizione  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

Nel diffrattogramma della fig. 2b, che riguarda il campione con rapporto molare  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  di 1/1, sono completamente assenti i riflessi dell'idrossido di calcio, mentre compaiono quelli del  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  e dei nuovi picchi a 4,94, 3,34, 3,16, 2,77, 2,47, 2,34 Å attribuiti in letteratura ad un altro ossicloruro di composizione  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5].

Nel diffrattogramma della fig. 2c, che si riferisce al campione con rapporto molare  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  di 1/3, sono presenti i soli riflessi del secondo ossicloruro individuato, il  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

TABELLA I

Composizione delle miscele confezionate con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$ 

TABLE I

Composition of mixes containing  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  and water

Miscela N. Mix No.	Rapporto molare $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCl}_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCl}_2$ molar ratio	Acqua / solido Water / solid
1	3/1	1
2	1/1	0,45
3	1/3	0,28

1 - Diffrattogrammi ai raggi X della pasta di cemento, degradata dal  $\text{CaCl}_2$ , analizzata umida (a) ed essiccata (b)

1 - X-ray diffraction pattern of wet (a) and dried (b) cement pastes degraded by  $\text{CaCl}_2$

In the dried cement paste all the typical lines of  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  are absent. Therefore the drying procedure cause the disappearance of  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

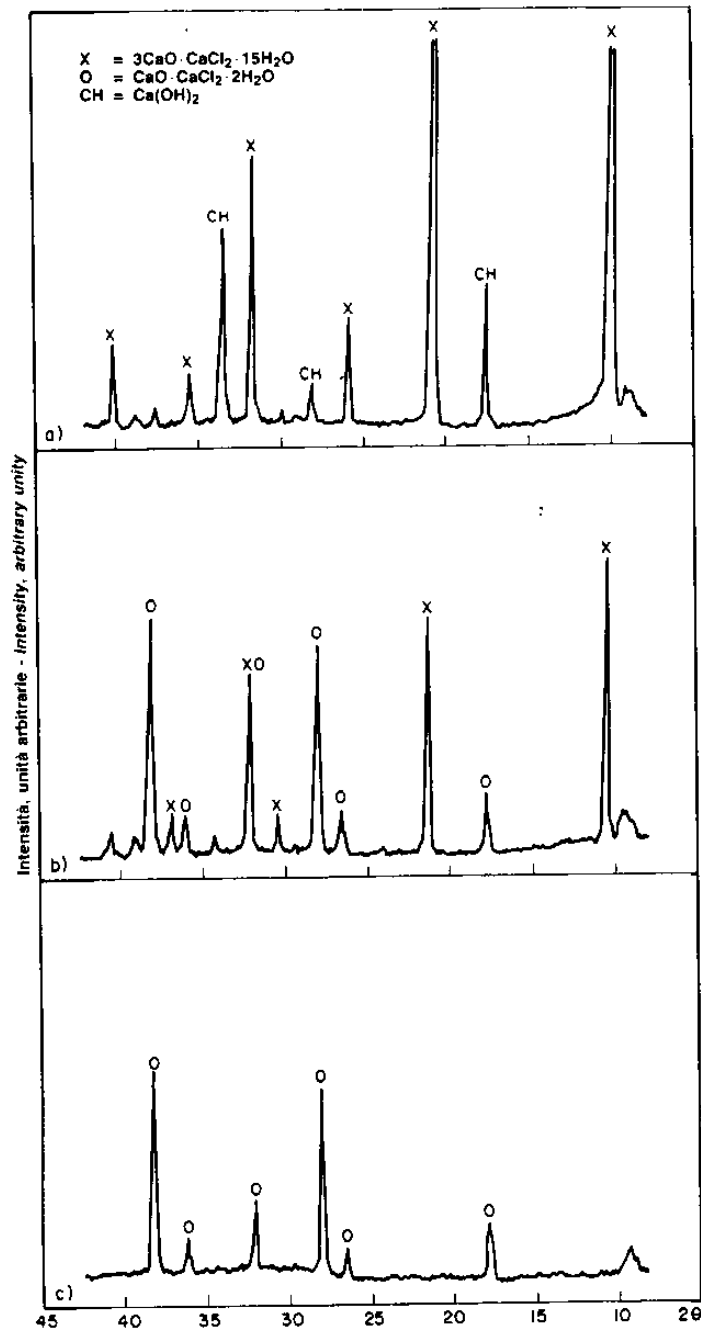
In order to better explain the presence of the 8,34, 4,17 and 2,78 Å peaks (not yet identified by other researchers) the three mixtures of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCl}_2$  described in the Table I have been prepared.

Figure 2 shows the diffraction patterns of the three mixtures prepared with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCl}_2$  with different  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  molar ratios (3/1, 1/1, 1/3) after 1 day of hydration.

In fig. 2a, the X-ray diffraction pattern of the sample with  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  molar ratio 3/1 is shown: beside the unreacted calcium hydroxide, other peaks can be observed. From literature [5] and our data [4] these peaks may be attributed to  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

In the X-ray diffraction pattern of the sample with 1/1  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  molar ratio (fig. 2b), the peaks of the calcium hydroxide are completely absent, while are present those of  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  together with new peaks at 4,94, 3,34, 3,16, 2,77, 2,47, 2,34 Å. These peaks are assigned to another oxychloride ( $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) from literature data [5].

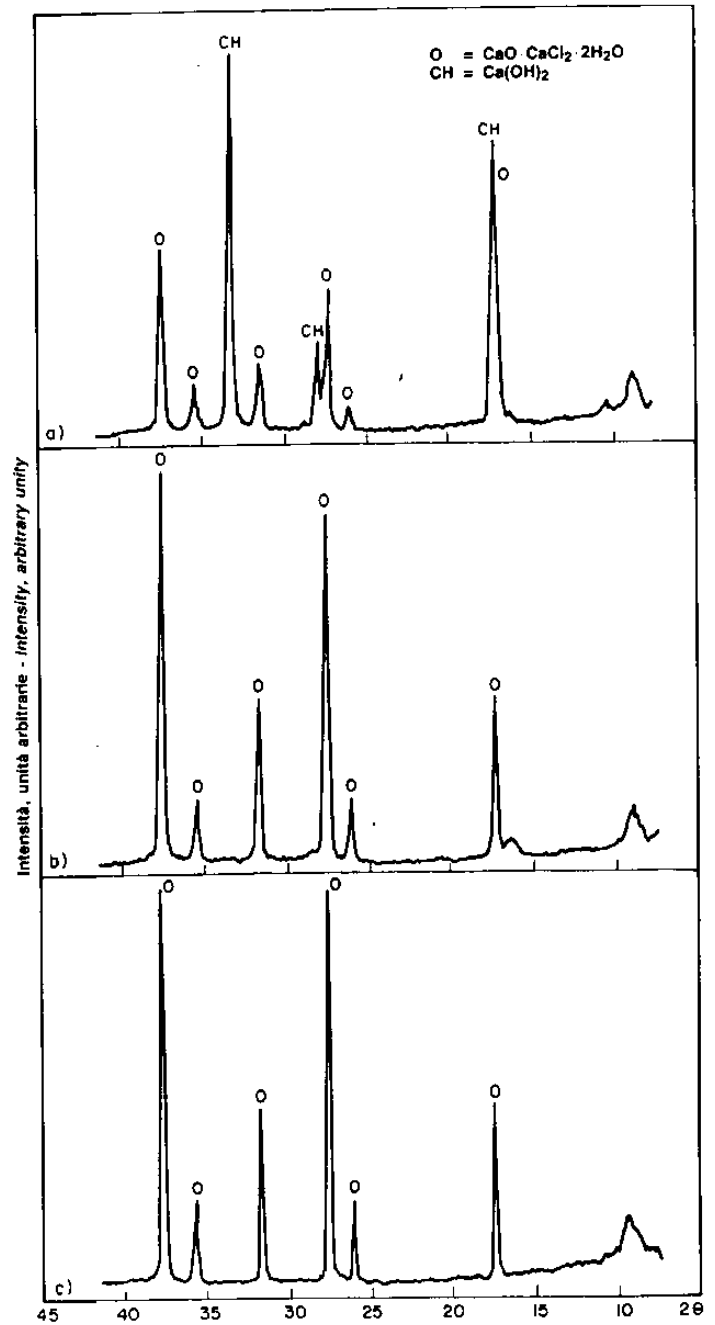
In the X-ray diffraction pattern of the fig. 2c (sample with 1/3  $\text{CaO}/\text{CaCl}_2$  molar ratio) only the lines of  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  can be observed.



2 - Diffattogramma ai raggi X delle miscele, analizzate umide, con rapporto molare  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2$  di: (a) 3/1; (b) 1/1; (c) 1/3

2 - X-ray diffraction pattern of wet samples with  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2$  molar ratio of: (a) 3/1; (b) 1/1; (c) 1/3

Nella fig. 3 sono riportati i diffattogrammi dei tre campioni mostrati in fig. 2 dopo essere stati sottoposti al trattamento essiccante. Tale processo sembra aver portato ad una situazione pressoché identica nelle tre miscele. Infatti tutti e tre i diffattogrammi presentano i riflessi di un unico ossicloruro e precisamente del  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'unica differenza sta nella presenza di  $\text{Ca(OH)}_2$  nella prima miscela (diffattogramma della figura 3a), d'altra parte già presente ancor prima di essere stata essiccata (fig. 2a).



3 - Diffattogramma ai raggi X delle miscele, essiccate, con rapporto molare  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2$  di: (a) 3/1; (b) 1/1; (c) 1/3

3 - X-ray diffraction pattern of dried samples with  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCl}_2$  molar ratio of: (a) 3/1; (b) 1/1; (c) 1/3

Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of the three samples reported in fig. 2 after drying. The drying process makes these three samples substantially identical as far as the X-ray peaks are concerned. As a matter of fact, all the X-ray diffraction patterns show the typical lines of  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The only difference is the presence of  $\text{Ca(OH)}_2$  in the first sample (fig. 3a) which was also present in the wet sample (fig. 2a).

Sulla base di questi risultati si possono fare almeno due considerazioni:

a) in accordo con i dati riportati da Schreinmakers e Figge [6], sembra che l'ottenimento dell'uno o dell'altro ossicloruro, oppure la presenza contemporanea dei due, dipenda dalle concentrazioni di equilibrio del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$  nella soluzione acquosa, ossia dai rapporti molari esistenti tra  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  nelle miscele di partenza;

b) l'ossicloruro di composizione  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  è fortemente instabile e la sua presenza è assicurata da condizioni di U.R. = 100%, mentre l'ossicloruro di composizione  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  si conserva anche a umidità relativa inferiore all'1%.

#### CONCLUSIONI

Nelle paste di cemento attaccate dal  $\text{CaCl}_2$  si osservano i riflessi ai raggi X attribuiti al  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  purché i campioni siano analizzati ancora umidi. Quando gli stessi campioni di pasta cementizia sono macinati, lavati con alcool metilico ed essiccati (umidità relativa inferiore all'1%) prima dell'analisi ai raggi X, questi riflessi scompaiono. Questo processo potrebbe spiegare perché tali riflessi non siano stati rilevati da altri ricercatori che hanno studiato l'attacco del  $\text{CaCl}_2$  sulle paste di cemento o sul calcestruzzo.

Quando il  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  è ottenuto per sintesi di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$  in soluzione acquosa, il composto si trasforma in un altro ossicloruro i cui picchi ai raggi X sono stati assegnati in letteratura [5] al  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tuttavia tale trasformazione, provocata dall'essiccazione dei campioni dei composti puri, non è stata rilevata nelle paste di cemento attaccate da  $\text{CaCl}_2$ : le ragioni di questo diverso comportamento del  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  nelle paste di cemento e nel composto puro dovranno essere approfondite in successivi lavori.

Settembre 1989

Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra - Università di Ancona - 30, Via delle Breccie Bianche - Ancona.

Su questo articolo è aperta la discussione fino al 31 Maggio 1991.

From these data one can draw the following assumptions:

a) according to the data reported from Schreinmakers and Figge [6], it seems that the formation of the type of oxychloride or the presence of both depends on the equilibrium concentrations of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCl}_2$  in the aqueous solution and therefore on the molar ratio of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the original mixtures;

b) the  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  is not stable, since it is present only when the relative humidity is 100%, while  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  can resist even at a relative humidity less than 1%.

#### CONCLUSIONS

In wet cement pastes attacked by  $\text{CaCl}_2$ , X-ray lines assigned to  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  may be observed. These lines disappear when the samples are ground, washed with methyl alcohol and dried at relative humidity less than 1%. This behaviour may explain why other researchers, have not noted the above lines.

When  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  is synthesized from  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCl}_2$  in aqueous solution, it is transformed into another oxychloride whose X-ray diffraction peaks have been assigned [5] to  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

However, this transformation, caused by the drying process, was not observed in cement pastes attacked by  $\text{CaCl}_2$ . Because of these uncertainties an exhaustive investigation is required in the future to study the behaviour of  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  alone as well as in cement pastes.

September, 1989

Discussion on this Paper is open until 31st May 1991.

#### BIBLIOGRAFIA - REFERENCES

[1] CHATTERJI S., JENSEN A.D.: *Nordisk Beton*, Vol. 19, Ottobre - October 1975, pp. 5-6.

[2] CHATTERJI S.: *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, pp. 461-468 (1978).

- [3] BERNTSSON L., CHANDRA S.: *Cement and Concrete Research*, Vol. 12, pp. 87-92 (1982).
- [4] MONOSI S., ALVERA I., COLLEPARDI M.: « L'attacco chimico del cloruro di calcio sulla pasta di cemento Portland », *Il Cemento*, 2, pp. 97-104 (1989).
- [5] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Sets 1-5, p. 207, Swarthmore, PA, USA (1974).
- [6] SCHREINMAKERS, FIGGE: *Chem. Weekband*, 8, 686 (1911).

**Ricerca sul  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  identificato nei calcestruzzi attaccati dal  $\text{CaCl}_2$  - Riassunto** - Le paste di cemento Portland attaccate dal  $\text{CaCl}_2$ , analizzate ai raggi X, mostrano il riflesso attribuito al monocloroalluminato idrato ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Se i campioni sono analizzati umidi si evidenziano altri riflessi, attribuiti al  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , che scompaiono se gli stessi campioni vengono essiccati. Quando, invece, il  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  è ottenuto per sintesi da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCl}_2$  in soluzione acquosa, il composto si trasforma in un altro ossicloruro, a cui è stata attribuita in letteratura la composizione  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , che non è stato rilevato nelle paste di cemento essiccate.

**Research on  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  identified in concretes damaged by  $\text{CaCl}_2$  attack - Synopsis** - The cement pastes attacked by  $\text{CaCl}_2$  and analyzed by X-ray diffraction technique, show a line which can be ascribed to hydrate monochloroaluminat ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). When the sample are moist, other lines, characteristic of the calcium oxychloride, ( $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) are recorded which disappear if the samples are dried. When  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  is obtained from the reaction of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCl}_2$  in aqueous solution, the compound is transformed into another oxychloride already known in literature,  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which is not obtained in dried cement pastes.

**Recherche sur le  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  identifié dans les bétons attaqués par  $\text{CaCl}_2$  - Résumé** - Les pâtes de ciment Portland attaquées par le  $\text{CaCl}_2$ , analysées aux rayons X montrent le reflet attribué au monochloroalluminat hydraté ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Si les échantillons sont analysés humides, d'autres reflets se mettent en évidence, attribués au  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , qui disparaissent quand ces échantillons sont séchés. Quand par contre le  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  est obtenu par synthèse de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en solution liquide, le composé se transforme en un autre oxychlorure auquel a été attribué en littérature technique la composition  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui n'a pas été relevé dans les pâtes de ciment séché.

**Untersuchung von  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  das im Beton von  $\text{CaCl}_2$  angegriffen wird - Zusammenfassung** - Portlandzementpasten die von  $\text{CaCl}_2$  angegriffen und anhand von Röntgenstrahlen analysiert worden sind, weisen den Reflex der dem hydratisierten Monochloraluminat ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) zugeschrieben wird auf. Sie verschwinden sobald die gleichen Proben getrocknet werden. Aber wenn das  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  durch die Synthese von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaCl}_2$  in flüssiger Lösung erhalten wird, verwandelt sich die Verbindung in ein anderes Chloroxyd, dem in der Fachliteratur die Zusammensetzung  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben wird, die nicht in getrockneten Zementpasten festgestellt worden ist.