

Faza C-S-H – stan zagadnienia. Część 1

C-S-H, state of art. Part 1

1. Wstęp

Podstawowe właściwości betonów, a przede wszystkim jego wytrzymałość i trwałość są związane z żelem C-S-H. Faza ta stanowi główny składnik matrycy cementowej i jej zawartość w zaczynie wynosi około 60 - 65%. Z tych powodów C-S-H budzi żywe zainteresowanie i jest od dawna przedmiotem wielu badań i hipotez (1-8). Pomimo tego struktura oraz skład chemiczny fazy C-S-H budzą do dnia dzisiejszego szereg kontrowersji. Związane jest to z koloidalną budową tej fazy oraz zmiennym, nieokreślonym składem, zależnym od składu fazy ciekłej, przede wszystkim od stężenia jonów wapniowych. Ponadto morfologia tej fazy ulega zmianom w funkcji czasu hydratacji lub dojrzewania próbek.

Przed wszystkim ulega zmianom stosunek molowy C/S w fazie C-S-H w zależności od tego w jakim stopniu faza ciekła w betonie jest nasycona w stosunku do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zwłaszcza w przypadku cementów z dodatkami mineralnymi, na przykład w postaci krzemionkowych popiołów lotnych, lub granulowanych żużli wielkopieczowych, stosunek ten spada, a odcinki łańcuchów złożonych z tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ulegają wydłużeniu (9)

Wielu badaczy przez dłuższy okres, mniej więcej od londyńskiego do tokijskiego Kongresu (1953–1969), określało fazę C-S-H przymiotnikiem „tobermorytopodobna”. Nazwa ta została następnie zarzucona ze względu na znaczne różnice w składzie chemicznym, stopniu krystaliczności i budowie anionu krzemotlenowego. Od tego czasu stosowano określenie faza C-S-H. Jest to skrót od angielskiej nazwy *calcium silicate hydrate* i został wprowadzony przez Taylora na propozycję Moore (11). Obecny stan wiedzy nie pozwala na wyróżnienie określonych faz w tej grupie prawie bezpostaciowych lub semikrystalicznych uwodnionych krzemianów wapniowych. Uważa się, że stanowią one grupę o różnej morfologii i zmiennym składzie chemicznym, zawartym w szerokim zakresie, którą często próbuje się dzielić na klasy na podstawie stosunku C/S.

Budowa fazy C-S-H nie podlega dyskusji; jej zasadniczym elementem jest podsieć kationowa stanowiąca warstwę złożoną z oktaedrów CaO_6 , do której przyłączają się z obu stron tetraedry

1. Introduction

Basic properties of concrete, and principally its strength and durability are linked with C-S-H gel. This phase is the main component of cement matrix and its content in the paste lays from 60-65%. For these reasons C-S-H is of greatest interest and was the subject of many studies and hypothesis (1-8). Nevertheless, the structure and composition of C-S-H are fill now the field of many controvertions. It is due to colloidal state of this phase of changeable, indefinite composition, conditioned by liquid phase in the paste, chiefly by concentration of calcium ions.

Additionally the morphology of this phase under goes with time of hydration or curing of samples. Principally the changes concern the molar ratio c/s in dependence of the degree of saturation of concrete pore solution with calcium hydroxide. Particularly in case of cements with the mineral additions, for example with silica fume, siliceous fly ash or granulated blastfurnace slag this ratio decreases and the segments length of the chains composed of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra are increasing.

Many researches during long time, more or less from London to Tokyo Congresses (1953-1969) applied to C-S-H adjective “Tobermorite like” phase. This name was then gave up because of great differences in chemical composition, crystalinity and structure of silicate anion. From this time the name C-S-H was used which is the abbreviation of English name “calcium silicate hydrate” and was introduced by Taylor on proposal of Moore (11). Present state of knowledge does not give the possibility to distinguish the definite phases in this group of almost amorphous or semicrystalline hydrated calcium silicate. It is reckoned, that they form a group of different morphology and changeable chemical composition, in large range which frequently are attempted to be divided on classes on the basis of C/S ratio.

The main structure of C-S-H phase is not a subject of discussion: its main element is the cationic sublattice forming a layer composed of octahedra CaO_6 to which are linked from both sides SiO_4 tetrahedra [Fig. 1]. It is a layer structure, and octahedra in each

SiO₄ [rysunek 1]. Jest to budowa warstwowa, przy czym oktaedry w każdej warstwie mają wszystkie tleny wspólne z otaczającymi je tetraedrami, tworzącymi łańcuchy. Jest to struktura identyczna z tobermorytem 1,4*, jednak o zaburzonej podsieci anionowej. Podsieć ta w tobermorycie składa się z trójprzeziennych łańcuchów, w których ułożenie tworzących je elementów powtarza się co trzeci tetraedr, co jest często nazywane w literaturze z niemieckiego „dreierketten”. Tylko dwa tetraedry z trypletu mają po dwa wspólne tleny z oktaedrami CaO₆. Są one nazywane parzystymi (paired). Natomiast trzeci zwany „mostkującym” znajduje się pomiędzy dwoma dimerami i łączy je poprzez wspólne tleny, zapewniając ciągłość łańcucha. Te tetraedry nazywane są „mostkującymi” i nie mają wspólnych tlenów z podsiecią kationową.

Mogą one natomiast łączyć ze sobą sąsiednie warstwy oktaedrów tworząc bardziej skomplikowane struktury krzemianowe, na przykład wstęgowe.

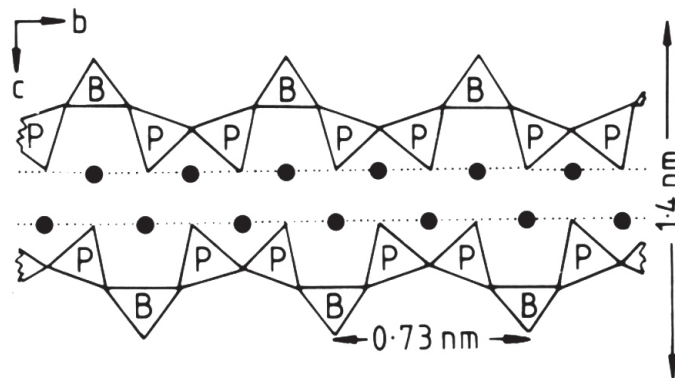
Dyskusje, a nawet kontrowersje wywołują próby wyjaśnienia budowy C-S-H o zmiennym stosunku C/S, zwłaszcza gdy ten stosunek jest większy od 1,25. Tę wartość można bowiem osiągnąć usuwając wszystkie tetraedry mostkujące ze struktury tobermorytu. Powstało kilka hipotez próbujących wyjaśnić budowę C-S-H od roztworu stałego wodorotlenku wapnia z tą fazą poczynając, poprzez udział jonów wapniowych w przestrzeniach międzywarstwowych, a na zdefektowanym jennicie kończąc. Doprowadziło to do opracowania kilku modeli tej fazy.

Taylor (12) badał także stosunek H₂O/Ca, który wynosi dla pełnego nasycenia wodą 2,3-2,5, a przy 11% wilgotności względnej 1,3-1,4, natomiast w materiale wysuszonym w temperaturze 110°C 0,8-0,9. Badania wykazały, że woda międzywarstwowa może być usuwana i powtórnie przyjmowana odwracalnie, w zależności od wilgotności otoczenia (13). Badania za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego pozwoliły ustalić, że do poziomu wilgotności względnej wynoszącej 70% woda jest związana w C-S-H w analogiczny sposób jak woda międzywarstwowa w pęczniejących minerałach ilastych i jest mniej ruchliwa niż woda zaadsorbowana (14). To zachowanie wody w C-S-H zgadza się z modelem opracowanym przez Feldmana (13) [rysunek 2].

Dobrze poznany jest korzystny wpływ C-S-H na właściwości betonu, przede wszystkim na wytrzymałość i odporność na korozję. Jest to związane z występowaniem tej fazy w formie koloidalnej, w skład w której wchodzi pory żelowe, mniejsze od 2 nm. To właśnie żelowe formy matrycy cementowej zmniejszają przepuszczalność betonu i na tym polega między innymi korzystny wpływ dodatków mineralnych, które zwiększają zawartość C-S-H, wypełniając pory kapilarne.

* W grupie tobermorytu, która ma budowę warstwową, wyróżnia się poszczególne fazy na podstawie odległości płaszczyzn podstawowych, stanowiących równocześnie grubość warstw. Są to następujące fazy: 1,1 nm tobermoryt, 1,4 nm tobermoryt, 1,0 nm tobermoryt, 1,26 nm tobermoryt i 0,93 nm tobermoryt.

layer have all oxygen common with coordinating tetrahedra, forming chains. It is the structure identical with 1.4 Tobermorite*, but with disordered anionic sublattice. This sublattice in Tobermorite is composed of tricouvertible chains in which every third tetrahedron is repeated which is called in literature from German “dreierketten”. Only two tetrahedra from the triplet have two common oxygen with CaO₆ tetrahedron. They are called “paired”. However, the third called “bridging” is placed between two dimers and linked through common oxygens assuring chain continuity. These tetrahedra called “bridging” have no common oxygens with cations sublattice. They can, however, link together adjacent octahedra layers forming more complicated silicate structure, for example with ribbons anions. Discussions or even controversions cause the attempts of C-S-H structure explanation with changeable C/S ratio, particularly if this ratio is higher than 1.25, because this ratio can be obtained by elimination of all bridging tetrahedra in Tobermorite structure. Some hypothesis were proposed which try to explain the structure of C-S-H starting from solid solution of CH with C-S-H through the participation of calcium ions in interlayer spaces and on defected jennite finishing. It leads to some models elaboration of this phase.



Rys. 1. Struktura pojedynczej warstwy 1,4 μm tobermorytu w rzucie na płaszczyznę bc. Czarne kółka atomy wapnia, P i B odpowiednio parzyste i mostkujące tetraedry (44)

Fig. 1. Structure of single layer of 1.4 μm Tobermorite in bc projection. Full circles calcium atoms, P and B denote paired and bridging tetrahedra respectively (44)

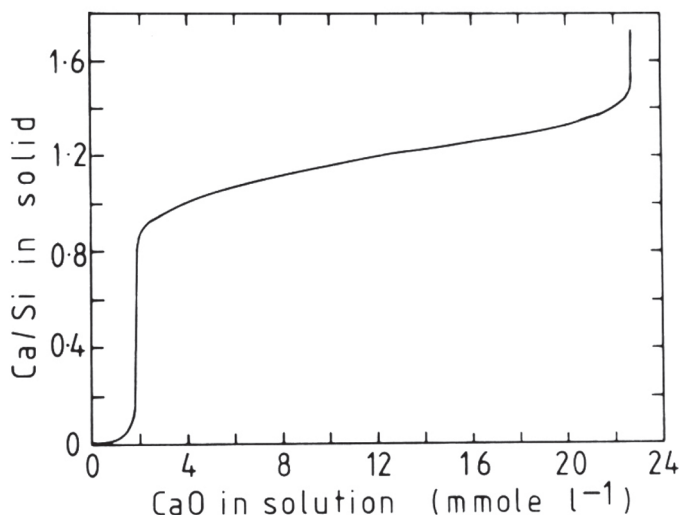
Taylor (12) examined also the H₂O/Ca ratio which in case of full water saturation is 2.3–2.5 and under relative humidity equal 11% 1.3–1.4. However, in the material dried at 110°C 0.8-0.8. Studies showed that, interlayer water can be removed and for the second time reversibly introduced, according to environment humidity (13). Research with NMR showed that to the level of relative humidity equal 70% this water is bonded in C-S-H in the same manner as the interlayer water in swelling clay minerals and is less mobile than adsorbed water (14). This water behaviour in C-S-H is in good agreement with Feldman model (13) [Fig. 2].

* In Tobermorite group which has layer structure, several phases are distinguish on the basis of basic planes distance which are simultaneously layer thickness. There are the following phases: 1.1 nm Tobermorite, 1.4 Tobermorite, 1.0 Tobermorite, 1.26 nm Tobermorite and 0.93 nm Tobermorite.

2. Stosunek molowy C/S fazy C-S-H

C-S-H pozostająca w równowadze z fazą ciekłą o rosnącym stężeniu jonów wapniowych wykazuje zmienny stosunek C/S, wzrastający wraz z tym stosunkiem. Zmiany stosunku C/S w fazie C-S-H w zależności od stężenia jonów wapniowych w roztworze pozostającym w równowadze z tą fazą pokazano na rysunku 3. Taylor (11) dzielił fazę C-S-H na dwa rodzaje: C-S-H (I) o stosunku C/S < 1,5 oraz C-S-H (II) o stosunku C/S > 1,5. Podział ten znajduje przede wszystkim uzasadnienie w występowaniu nieciągłości stosunku C/S przy zmianach stężenia jonów wapniowych w roztworze.

Zmiany stosunku C/S znajdują odbicie również w różnicach morfologicznych. C-S-H (I) tworzy, widoczne pod mikroskopem, poskręcane (pomarszczone) folie, natomiast C-S-H (II) tworzy kryształy włókniste lub folie z wyraźnie falistym lub włóknistym pokrojem. Różnice w morfologii występują również w przypadku „produktu zewnętrznego” i „wewnętrznego”. Ostatnio Stark (14) na podstawie obserwacji pod mikroskopem skaningowym z komorą utrzymującą warunki zbliżone do normalnych [Environmental Scanning Electron Microscopy] utrzymuje, że C-S-H tworzy tylko kryształy włókniste.

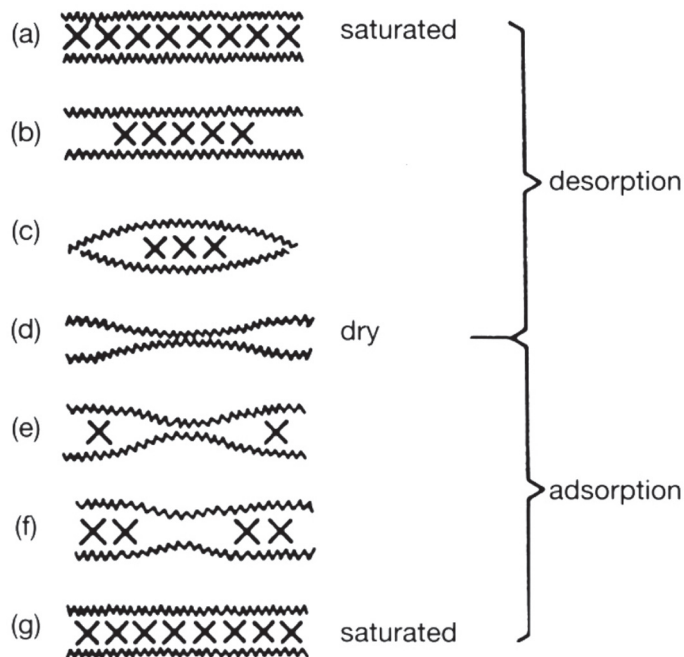


Rys. 3. Stosunek molowy CaO/SiO₂ w fazie C-S-H w funkcji stężenia Ca²⁺ w fazie ciekłej (44)

Fig. 3. C/S ratio of C-S-H in the function of Ca²⁺ concentration in solution (44)

Damidot i Nonat (15) stwierdzili występowanie jeszcze jednej nieciągłości w przebiegu krzywej wyrażającej stosunek C/S przy stężeniu jonów wapniowych wynoszącym 22 mmol CaO/kg, co odpowiada wartościom tego stosunku w zakresie od 1,5 do 1,8 [rysunek 5]. W związku z tym zaproponowali oni występowanie trzech faz C-S-H, które w celu uniknięcia pomyłek nazwali następująco: α C-S-H (0,66 < C/S < 1), β C-S-H (1 < C/S < 1,5), γ C-S-H (1,5 < C/S < 2). Jak wynika z dyfraktogramów rentgenowskich struktury tych faz różnią się niewiele i nie odbiegają daleko od struktury tobermorytu.

Rozwój metod badawczych, a w szczególności zastosowanie mikroskopii skaningowej do badania uwodnionych krzemianów wapniowych pozwoliło na wyróżnienie dalszych typów morfologicznych, związanych



Rys. 2. Model zmian odległości międzywarstwowej w fazie C-S-H przy utracie wody i jej przyłączeniu (13)

Fig. 2. Model of interlayer changes in C-S-H during drying and rewetting (13)

The favourable influence of C-S-H on concrete properties is well known, chiefly on strength and durability. It is linked with colloidal state of this phase to which gel pores are included, smaller than 2 μm. This gel called sometimes cement gel decreases the concrete permeability and it is the cause, among others, of favourable influence of mineral additions which increase the C-S-H content, filling the capillary pores.

2. C/S molar ratio of C-S-H

C-S-H being in equilibrium with pores solution with increasing concentration of calcium ions shows the changeable C/S ratio growing with this concentration. The changes of C/S ratio of C-S-H are presented on Fig. 3, Taylor divided C-S-H phase on two kinds: C-S-H I with the ratio C/S < 1.5 and C-S-H II with C/S ratio > 1.5. This classification found its justification principally in appearance of discontinuity on the curve in the system: concentration of Ca²⁺ ions in solution and c/s ratio [Fig. 3]. This classification found also some justification in morphological differences. C-S-H I forms under electronic microscope wrinkled foils, however, C-S-H II forms principally needles crystals. The differences are also in morphology of “inner” and “outer” products. Recently Stark (14) on the basis of observation under Environmental Scanning Electron Microscopy states that C-S-H forms only crystals of needles morphology.

Recently Damidot and Nonat (15) found the existence of one more discontinuity by calcium ions concentration equal 22 mmol CaO/kg in the range 1.5 to 1.8 C/S. In this context they proposed the existence of three C-S-H phases: α C-S-H (0,66 < C/S < 1), β C-S-H (1 < C/S < 1,5), γ C-S-H (1,5 < C/S < 2). As it can be seen from X-ray patterns the structure of these phases differ only slightly and are

przede wszystkim z różnym czasem dojrzewania zaczynów i rodzajem cementów. Na podstawie badań przeprowadzonych tą metodą Diamond (16) wyróżnia cztery morfologiczne rodzaje fazy C-S-H: C-S-H I o budowie włóknistej, C-S-H II o budowie siatkowej, zwanej „plastrem miodu” (ang. *honeycomb*), która odpowiada fazie C-S-H (I) Taylora, C-S-H III tworzącej izometryczne ziarna oraz typ IV tworzący aglomeraty (skupienia) kuliste, odpowiadający „wewnętrznemu” C-S-H i wyróżniony pod mikroskopem elektronowym jako zbity żel.

Jennings i in. (17) wyjaśnili, że typ III C-S-H składa się z przeplatających się i blokujących wzajemnie cienkich folii. Jest to jeszcze jeden dowód na to, że różne odmiany morfologiczne żelu C-S-H nie należą do oddzielnych typów, lecz do szeregu zmieniających się w sposób ciągły form, wywodzących się z warstw, które wykazują tendencje do zwijania się, skręcania lub, ulegając postrzępieniu, tworzą włókna skierowane w uprzywilejowanych kierunkach. Uważa się w końcu, że typ IV powstaje jako „wewnętrzny” lub późny produkt hydratacji, w wyniku reakcji topochemicznej.

Niezależnie od dwu metod klasyfikacji Taylora i Diamonda wprowadza się także inne podziały. Jeden z nich łączy się z okresem hydratacji, w którym powstaje faza C-S-H. Na tej podstawie wyróżnia się fazę C-S-H oznaczoną literą E (od ang. *early*), powstającą we wczesnym okresie hydratacji, C-S-H O, tworzącą się w średnim okresie hydratacji oraz „późną” fazę C-S-H L (18). W końcu Kondo (19) wprowadził podział na „zewnątrzny” i „wewnętrzny” C-S-H.

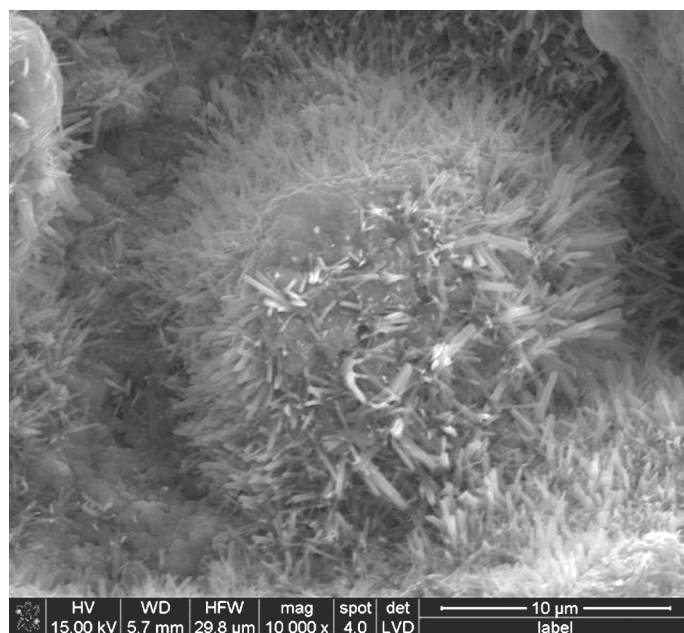
„Wewnętrzny” powstaje w objętości zajmowanej poprzednio przez ziarno C_3S (lub cementu), „zewnątrzny” w objętości zajmowanej poprzednio przez wodę (objętości międzymiarnowej). Te dwa rodzaje fazy C-S-H wykazują również różnice morfologiczne. Taylor (20) zwrócił uwagę na czystą umowność tego podziału, podkreślając, że w większości badań, szczególnie za pomocą mikroskopy elektronowej, nie ma możliwości rozróżnienia produktu zewnętrznego od wewnętrznego w przypadku drobnych ziarn cementu, dlatego lepszą nazwą byłoby „nieokreślony” produkt. Wyjątkowo można rozróżnić wewnętrzny i zewnętrzny C-S-H w przypadku C_3S , który nie przereagował całkowicie (20). Jednak wprowadzenie w ostatnim dziesięcioleciu mikroskopów elektronowych, pozwalających na uzyskiwanie coraz większych powiększeń i lepszej rozdzielczości, stworzyło możliwość dokładniejszego scharakteryzowania wewnętrznego i zewnętrznego C-S-H (22). Produkt wewnętrzny jest zbudowany z równowymiarowych cząstek o wymiarach mniejszych od 10 nm i zawiera pory wewnętrzne o mnie więcej takich samych wymiarach. Natomiast produkt zewnętrzny krystalizuje w sposób bardziej zorientowany, tworząc konglomeraty włókien o wymiarach dochodzących do 100 nm, pomiędzy którymi występują trójwymiarowe pory kapilarne. Pojedyncze włókna mają długość około 10 nm i średnicę około 5 nm. Z kolei Gaulfiner et al (22, 23), na podstawie przeprowadzonych doświadczeń, stwierdził że C-S-H wytrącający się na powierzchni ziaren cementu, tworzy małe warstewki o wymiarach 30 x 60 nm i grubości 5 nm. Richardson (24) podaje, że produkt wewnętrzny składa się kulistych cząstek o wymiarach 4–8 nm, w przypadku gdy hydratacja przebiega

close to the Tobermorite structure [Fig. 1]. The development of investigation method and particularly application of SEM to study the hydrated calcium silicates gave the possibility to distinguish further morphological forms, linked principally with different curing time of the paste and type of cement. On the basis of such analysis Diamond (16) distinguished four morphological kinds of C-S-H: C-S-H I forming needles. C-S-H of reticulation morphology called “honeycomb” which respond to Taylor type C-S-H I, C-S-H III forming isometric grains and type IV presenting spheric agglomerates responding to “inner” C-S-H and seen under EM as compact gel.

Jennings et al. (17) have explained that C-S-H III is composed of interlaced and interlocking thin foils. It is one of additional proof that different morphological forms of C-S-H gel do not belong to separate types, but to the series of the changing in continuous manner forms derived from layers which present the tendency to curl, twist or, undergoing tailing, form needles directed in privileged directions. It is considered that type IV is formed as “inner” or late product of hydration, as a result of topochemical reaction.

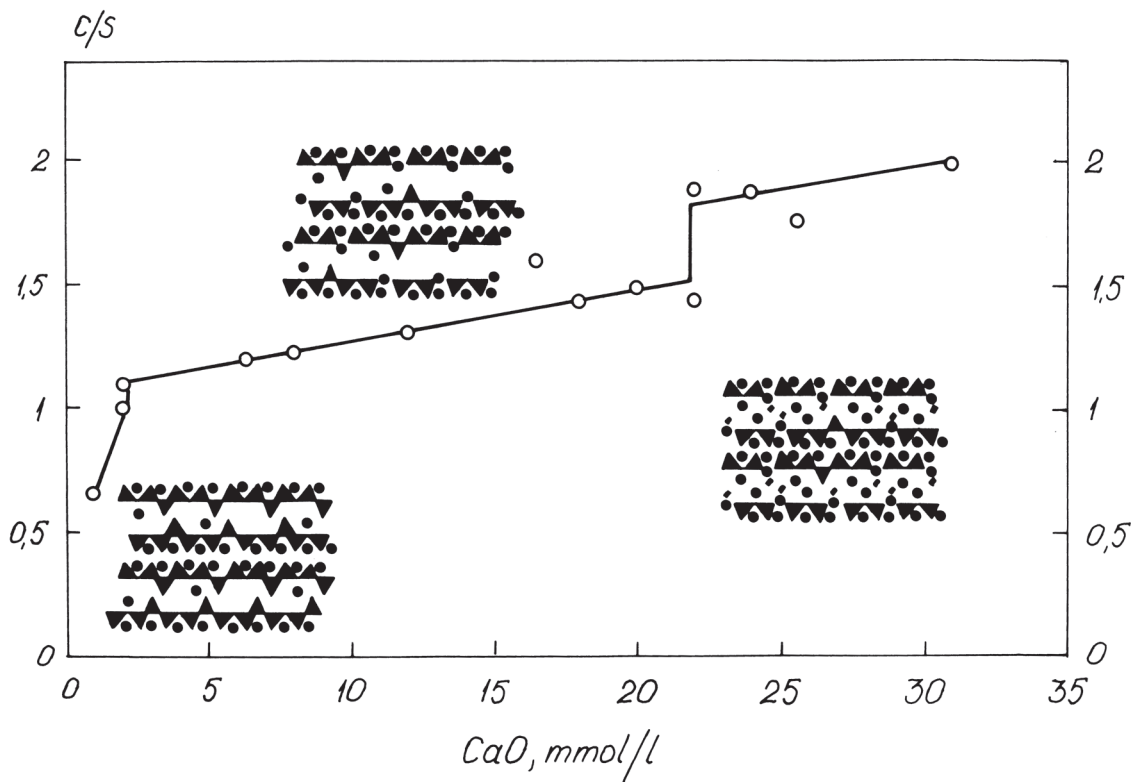
Independently of two method of classification also exist other approaches. One is linked with hydration period in which C-S-H is formed. On this basis early C-S-H (E) is distinguished, C-S-H (O) formed in middle period and late C-S-H (L) (18). Finally Kondo (19) was the first which introduced the notion of “inner” and “outer” C-S-H.

“Inner” is formed in the space previously occupied by C_3S (or cement) particles, “outer” in the space occupied by water (between cement particles). These two kinds of C-S-H have different morphology. Taylor (20) take attention to the conventional character of this classification, underlining that in majority of researches, particularly with application of electron microprobe, there is no possibility to distinguish the inner and outer products in case



Rys. 4. Włókniste kryształy C-S-H (zdjęcie SEM B. Trybalska)

Rys. 4. Needels of C-S-H (SEM photomicrograph B. Trybalska)



Rys. 5. Stosunek molowy C/S w fazie C-S-H uwzględniający podział Nonata (49)

Fig. 5. C/S ratio of C-S-H according to Nonat (49)

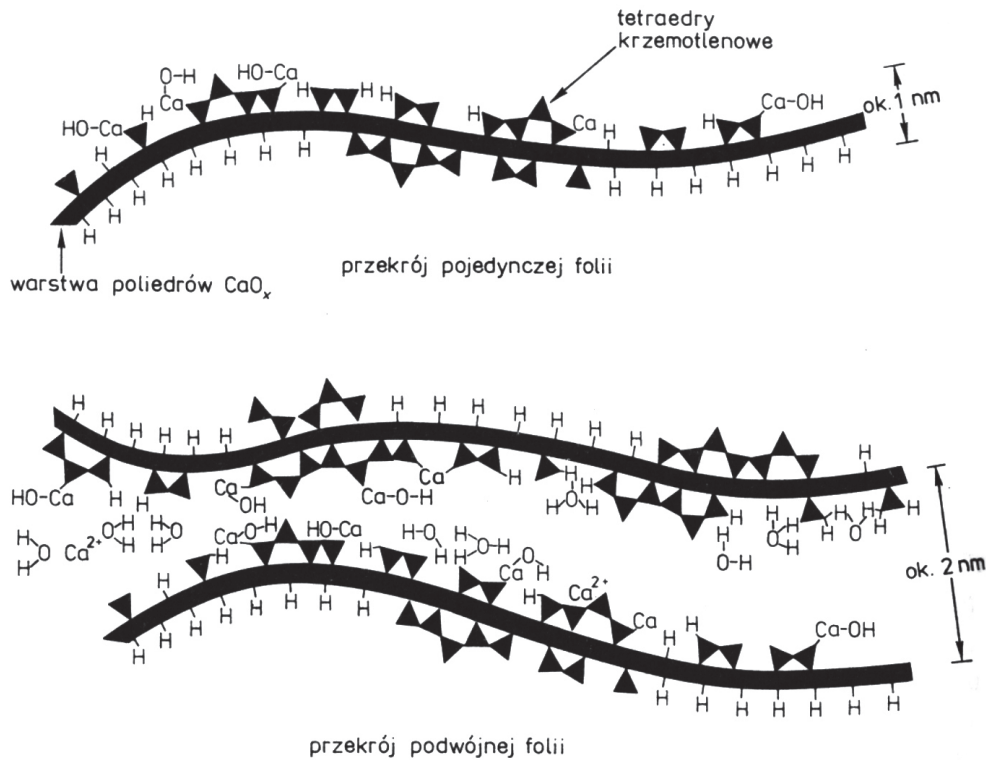
w 20°C, lecz mniejszych w wyższych temperaturach; około 3–4 μm. Wyraża on także pogląd, że zmniejszenie stosunku C/S w C-S-H w cementach wieloskładnikowych powoduje zmianę morfologii tej fazy i przejście od włóknistej do pofalowanych folii. Wskazuje to równocześnie na przejście od głównie jednokierunkowego wzrostu krystalitów (włókna) do dwuwymiarowego (folie). Folie są związane głównie ze strukturą tobermorytu.

Na Kongresie w Rio Henderson i Bailey (25) przy zastosowaniu mikroskopii elektronowej o wysokiej zdolności rozdzielczej potwierdzili budowę fazy C-S-H. Stosując różne warunki preparatyki, otrzymali dwa rodzaje fazy C-S-H. Pojedyncze folie o grubości od 1 μm do 2 μm, wyraźnie poskręcane, oraz wyraźnie zorientowane przestrzennie, prawie prostoliniowe folie wielowarstwowe, których liczba sięgała sześciu. Ta ostatnia faza C-S-H, o stosunku C/S = 1,7 przy małych powiększeniach ($38 \cdot 10^3 \times$) dawała obraz zbliżony do włóknistego C-S-H (II), przy czym wykazywała pseudo-| heksagonalną mikrostrukturę. Grubość pojedynczej folii zgadzała się dobrze z obliczoną teoretycznie (1,1 μm) na podstawie długości wiązań Ca—O (0,235 μm) i Si—O (0,27 μm) [rysunek 5]. Cząstki C-S-H składają się zwykle z dwóch, trzech folii, lecz występują także takie złożone z czterech.

Taylor (20) zwrócił uwagę, że na wyniki pomiarów składu chemicznego fazy C-S-H mogą wpływać warunki ich przeprowadzania. Jak się okazało, stosunek C/S rośnie ze zwiększeniem napięcia przyspieszającego elektrony w mikroskopie skaningowym lub mikrosondzie. Biorąc pod uwagę możliwe źródła błędów, Taylor i Newbury (12) dochodzą do wniosku, że w zaczynach C_3S stosunek C/S wynosi 1,7–1,8. Podobną wartość można przyjąć dla

of fine grains of cement and therefore better name would be “indefinite” product. Exceptionally inner and outer C-S-H can be distinguish in case of C_3S , non totally hydrated (20). However, introduction in the last decade, electron microscope, with more and more magnification and better resolving power, was allowing to more precise characterisation of inner and outer C-S-H (22). Inner product is composed of equidimensional particles smaller than 10 μm and with inner pores with about the same dimensions. However, the outer product crystallizes in a more oriented manner in forms of needles conglomerates with dimensions achieving 100 μm, between which the tridimensional capillary pores are located the length of single needles is about 10 μm and diameter about 5 μm. Also Gauffiner at al. (22, 23) on the basis of experiments states that C-S-H is precipitating on the surface of cement grains, in form of thin layers with surface of 30 x 60 μm and thickness of 5 μm. Richardson (24) is stating that the inner product is formed of spheric particles of 4 – 8 μm in case of hydration at 20°C, but smaller at higher temperature; about 3 – 4 μm. He presented also the opinion that the decrease of the C/S ratio of C-S-H is blended cements provokes the changes of C-S-H morphology from needles to corrugated foils. It means simultaneously the change principally one-dimensional growth of crystals (needles) to two-dimensional (foils). Foils are chiefly linked with Tobermorite structure.

During the Rio Congress Henderson and Bailey (25) have confirmed the morphology of C-S-H using EM with high resolving power. There were single foils of 1 to 2 μm thickness, evidently curled, almost linear multilayers foils which number reached six. The last C-S-H with C/S ratio equal 1.7 under small magnification gives



Rys. 6. Model budowy folii fazy C-S-H (24)

Fig. 6. Model of foils of C-S-H (24)

β -C₂S. Takie same wyniki dają ostatnie badania pod analitycznym mikroskopem elektronowym (20). Wprawdzie uzyskiwany we wcześniejszych pracach rozrzut wyników 1,2–2,0 jest w przypadku tych metod nawet większy, lecz te wartości skrajne powinny być odrzucone. Źródła błędów nie są w przypadku tych metod jasne. Jednak ostatnio Richardson (26, 27) w oparciu o badania wielu próbek zaczynów z cementów przemysłowych wykazali dużą zmienność składu fazy C-S-H, której stosunek C/S może wynosić od 0,7 do 2,3. Zmienność ta, w przypadku zaczynów C₃S i β -C₂S wykazujących średni stosunek C/S około 1,75, może ulegać znacznym zmianom w mikroobszarach i zawierać się w granicach od 1,2 do 2,1 (28, 29). Już dawniej Lachowski i Diamond (30) stwierdzili dużą zmienność stosunku C/S w C-S-H w zakresie od 1,1 nawet do 2,3, jednak większość wyników gromadziła się od 1,3 do 1,8. Również porównanie danych pomiarowych pokazuje, że dużemu stosunkowi C/S towarzyszy duża zawartość Al, S i Fe. Jeżeli uwzględnimy te składniki to stosunek nie jest już tak wysoki. Autorzy stwierdzają, że jony te podstawiają Si w strukturze C-S-H. Do podobnych wniosków doszli wcześniej Rayment i Majumdar (31) odnośnie do podstawień izomorficznych dodając to tego, że Mg podstawia Ca. Locher (32) przypomniał znane i wysuwane przez Taylora zjawisko tworzenia przez C-S-H manometrycznych mieszanin z fazą AFm, co stawia w innym świetle występowanie glinu, żelaza i siarki w C-S-H.

Literatura / References

1. H.H. Steinour, Chem. Rev. 40, 391 (1947).
2. H.H. Steinour, 3th ICCA, p. 261, Cement and Concrete Association, London 1952.

the pictures close to needles of C-S-H II showing simultaneously hexagonal symmetry. Single foil thickness was in conformity with calculated theoretically (1.1 nm), on the basis of bonds Ca–O (0.235 nm) and Si–O (0.27 nm) [Figure 6].

Taylor (20) put attention on the fact, that the results of chemical composition analysis of C-S-H are influenced by the conditions of the measurements. As it was shown the C/S ratio is increasing with the increase of electrons acceleration voltage in SEM or microprobe. Taking into account possible sources of errors, Taylor and Newbury (12) come to conclusion, that in C₃S pastes the C/S ratio is 1.7–1.8. Similar value can be adopted for β -C₂S. The same results give the last measurements with Analytical Electron Microscope (20). The obtained in earlier works the dispersion of results in the range 1.2–2.0 is in the measurements with the new instruments even greater, but this extreme results should be omitted. However, recently Richardson (26, 27) on the basis of numeral paste samples prepared from industrial cements has shown great changeability of C-S-H composition which C/S ratio can be in the range 0.7–2.3. In case of C₃S and β -C₂S pastes showing average C/S ratio 1.75 microspaces can shown great changes in the range 1.2–2.1 (28, 29). Already formerly Lachowski and Diamond (30) found a high changeability of C/S ratio in C-S-H in the range 1.1–2.3, but the majority of results were gathered in the range 1.3–1.8. Also the comparison of obtained results have shown that the high C/S ratio is accompanied with high Al, S and Fe values. If these components will be taken into consideration then the ratio is not so high. The authors state that these ions replace Si in the C-S-H lattice (28, 29). Similar conclusions about the isomorphism of C-S-H presented earlier Rayment and Majumdar (31) adding that also Mg replace

3. H.F.W. Taylor, J. Chem. Soc., p. 3682 (1950).
4. H.F.W. Taylor, Progress in Ceramic Science, ed. by J. E. Burke, p. 89, Pergamon Press, Oxford 1961.
5. D.L. Kantro, S. Brunaner, and C. H. Weise, J. Colloid Sci. 14, p. 363 (1959).
6. G.O. Assarson, J. Phys. Chem. 61, p. 473 (1957).
7. G.L. Kalousek, J. Amer. Concr. Inst. 50, p. 365 (1954).
8. H. F. W. Taylor, 4th ICCC, p. 167, National Bureau of Standards Monograph 43, Washington.
9. J. Deja, Trwałość zapraw betonów zwirowo – alkalicznych, Ceramika, Vol. 83 (2004).
10. W. Kurdowski, W. Nocuń, Cem. Concr. Res. 13, p. 341 (1983).
11. H.F. W. Taylor, The Chemistry of Cements, Academic Press, New York 1964.
12. H.F. W. Taylor, D. E. Newbury, Cem. Concr. Res., 14, p. 43 (1984).
13. R.F. Feldman, 5th ICCC, Vol. 3, p. 53, Tokyo 1968.
14. J. Stark, B. Möser, F. Bellmann, 11th ICCC, Vol. 1, p. 261, Durban 2003.
15. A. Nonat, A. Courtault, D. Damidot, Cement Wapno Beton, s. 184 (2001)
16. W. Diamond, Hydraulic Cement Pastes: their structure and properties, Proc. Of Conf. at University of Sheffield, p. 2, April 1976.
17. H.M. Jennings, B.S. Dalglish, P.L. Pratt, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, p. 567 (1981).
18. J. Javed, J. Skalny, J. F. Young, Structure and Performance of Cements (ed. P. Barnes), p. 250, Applied Science Publ., London 1983.
19. R. Kondo, S. Veda, 5th ICCC, Vol. II, p. 203, Tokyo 1968.
20. H.F. W. Taylor, K. Mohan, G.K. Moir, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, p. 680 (1985).
21. K.L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick, 12th ICCC, Session ST5, Plenary Lecture, Montreal 2007.
22. S. Gauffiner, E. Finot, F. Lesniewska, A. Nonat, C. R. Acad. Sci. Vol. 327, p. 231, Paris 1998.
23. S. Gauffiner, F. Lesniewska, S. Collin, A. Nonat, XXth Intern. Conf. on Cement Microsc. Guadalajara, Mexico 1998.
24. I.G. Richardson, Cem. Concr. Res., Vol. 34, p. 1733 (2004).
25. E. Henderson, J. E. Bailey, 8th ICCC, Vol. III, p. 375, Rio de Janeiro 1986.
26. I.G. Richardson, Cem. Concr. Res., Vol. 29, p. 1131 (1999).
27. I.G. Richardson, Electron microscopy of cements, 21, p. 500, Structure and Performance of Cements Second Edition, et. J. Bensted and P. Barnes, Spon Press, London 2002.
28. I.G. Richardson, Cem. Concr. Comp. 22, p. 97 (2000).
29. I.G. Richardson, Cem. Concr. Res. 34, p. 1733 (2004).
30. E.E. Lachowski, S.Diamond, Cem. Concr. Res., p. 171 (1983).
31. D. Rayment Majumdar Cem. Concr. Res. 12, p. 753 (1982).
32. F.W. Locher, Cement principles of production and use, Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2006.

Ca. However, Locher (32) reminds well known Taylor findings that C-S-H forms nanometric mixture with AFm which throw another light of Al, Fe and S presence in C-S-H.