

André Nonat

Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides
UMR CNRS – Université de Bourgogne, Dijon, France

Struktura C-S-H

The Structure of C-S-H

1. Wprowadzenie

Mimo, że uwodniony krzemian wapniowy C-S-H jest najważniejszą fazą w stwardniałym cemencie portlandzkim, jego struktura – choć od dawna była przedmiotem wielu badań - jest wciąż kontrowersyjna. Już w roku 1950 Taylor podał dane krystalograficzne C-S-H o strukturze zbliżonej do tobermorytu, C-S-H (I) (1), i C-S-H o strukturze zbliżonej do jennitu, C-S-H (II) (2) oraz omówił ich rozkład termiczny i skład stechiometryczny (2, 3). Później zaproponował nanostrukturalny model C-S-H występującego jako produkt hydratacji krzemianów trójwapniowego i dwuwapniowego oraz zaczynów cementowych będących mieszaniną tych dwóch faz granicznych (4). Cong i Kirkpatrick (5) zdecydowanie odrzucają model Taylora. Uważają oni, że występowanie C-S-H (II) typu jennitu jest bardzo rzadkie. W oparciu o rozległe badania syntetycznego C-S-H o zmiennym stosunku Ca/Si przeprowadzone z użyciem magnetycznego rezonansu jądrowego ^{29}Si i ^{17}O z próbką wirującą pod kątem magicznym i z polaryzacją skrośną w ciele stałym zaproponowali oni zbliżony do tobermorytu zdefektowany model dla C-S-H o stosunku Ca/Si mniejszym od 1,5. Ale w rzeczywistości obydwa modele są bardzo podobne i różnią się zasadniczo tym, że opisują różne zakresy składu stechiometrycznego: model Taylora odnosi się do C-S-H o stosunku Ca/Si $>1,5$, podczas gdy model Conga i Kirkpatricka do C-S-H o stosunku Ca/Si $<1,5$. W obydwu modelach niektóre krzemianowe partie struktury wywodzą się z tobermorytu o brakujących tetraedrach mostkowych, inne z jennitu z ładunkiem wapnia z głównej warstwy zrównoważonym przez OH^- , a część protonów związanych jako SiOH jest podstawiona jonami wapniowymi. W modelu Taylora partie struktury typu jenni-

1. Introduction

When calcium silicate hydrate, C-S-H, is the most important phase in the hardened Portland cement paste, its structure is still controversial even if it has long been the object of many studies. As early as 1950, Taylor had defined the crystal properties of tobermorite-like C-S-H, C-S-H (I) (1) and jennite-like C-S-H, C-S-H(II) (2) as well as their thermal decomposition and stoichiometry (2, 3). More recently, he proposed a nanostructural model for C-S-H occurring as hydration products of tricalcium and dicalcium silicates or Portland cement pastes based on a mix of these two limit phases (4). Cong and Kirkpatrick (5) apparently disagree with the Taylor's model. They essentially argue that the occurrence of jennite type C-S-H(II) is extremely rare. Based on their extensive study of synthetic C-S-H of variable Ca/Si using ^{29}Si and ^{17}O MAS and CP-MAS NMR, they proposed a defect tobermorite-like model for C-S-H with Ca/Si ratio less than 1.5. But in fact, both models are very similar and differ essentially by the fact they describe different ranges of stoichiometry: Taylor's model focused on C-S-H with Ca/Si >1.5 whereas Cong and Kirkpatrick's model focuses on C-S-H with Ca/Si <1.5 . In both models, some of the silicate portions of the structure derive from tobermorite with missing bridging tetrahedra, others from jennite with calcium of the main layer charge balanced by OH^- and a part of the protons bound as SiOH are substituted by calcium ions. In Taylor's model, the jennite type parts would have to be preponderant to reach high Ca/Si values, whereas in Cong and Kirkpatrick's model the tobermorite type parts would be the most abundant but only relatively low Ca/Si ratios can be reached. Both also suppose a very disordered structure.

tu byłyby ważniejsze dla osiągnięcia wysokich wartości Ca/Si, podczas gdy w modelu Conga i Kirkpatricka najliczniejsze byłyby partie typu tobermorytu, ale osiągnięte mogłyby być tylko względnie niskie stosunki Ca/Si. Oba te modele przyjmują bardzo nieuporządkowaną strukturę.

W rzeczywistości zarówno tobermoryt jak i jennit mają strukturę złożoną z warstw, opartą na warstwie wapniowej, po obydwu stronach której występują liniowe łańcuchy krzemianowe, „dreierketten”, jak to wykazane zostało przez magnetyczny rezonans jądrowy ^{29}Si z próbką wirującą pod kątem magicznym (6-8); to znaczy łańcuchy są przekręcone w taki sposób by powtarzały się w interwale trzech tetraedrów. Dwa sąsiadujące tetraedry są skoordynowane z dwoma jonami wapniowymi warstwy, podczas gdy trzeci, nazywany tetraedrem mostkowym, łączy dwa kolejne dimery. W tobermorycie dwa tleny z niemostrkowych tetraedrów są skoordynowane z jonami wapniowymi (9, 10), podczas gdy w jennicie tylko jeden tlen z niemostrkowych tetraedrów jest skoordynowany z jonami wapniowymi warstwy oktaedrycznej; pozostały tlen jest zastąpiony przez jony wodorotlenowe (11, 12). Tobermoryt 14 A może być opisany wzorem granicznym $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 0,66), a jennit wzorem $\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 1,33). W obydwu przypadkach dwa protony są utrzymywane przez wiązanie łączące każdego z tetraedrów mostkowych. Według Taylora (4), by wyjaśnić dane z badań dehydratacji, jeden z tych dwóch protonów musi być zastąpiony przez 1 jonu Ca^{2+} w obszarze międzywarstwowym, co prowadzi do wzorów odpowiednio tobermorytu $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 0,83) i jennitu $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 1,5). Według Taylora strukturę i skład stechiometryczny C-S-H (I) można wyprowadzić z modelu tobermorytu przez usunięcie części albo wszystkich tetraedrów mostkowych, a C-S-H (II) z modelu jennitu (4); wzory graniczne powinny wówczas wyglądać odpowiednio $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 1,25) i $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si = 2,2) w których łańcuchy krzemianowe są tylko dimerami.

Wyniki analizy za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej otrzymane przez Richardsona i Grovesa (13) dotyczące dwumodalnego rozkładu Ca/Si w produktach hydratacji zaczynu cementowego w początkowym okresie skupiały się wokół 1,2 i 2,3 pozwalając przypuszczać, że w początkowym okresie hydratacji C-S-H może się wytrącać albo jako produkt typu zdefektowanego tobermorytu z dimerami, albo jako produkt typu zdefektowanego jennitu z dimerami. Taylor uważał, że w miarę starzenia zaczynu dwumodalny rozkład redukuje się i ewentualnie znika, ponieważ obszary niskiego i wysokiego stosunku Ca/Si powoli ze sobą oddziałują tworząc materiał o pośrednim składzie, mający przeważnie strukturę typu jennitu. W swych ostatnich poglądach, przeciwnie do początkowego modelu, Taylor uważał, że obszary o strukturze podobnej do tobermorytu i o strukturze podobnej do jennitu mogą mieć słabo zaznaczone granice i mogą się ze sobą zlewać w poszczególnych warstwach (14).

Model Taylora wymaga rozważenia mieszaniny dwóch faz w mniejszej albo większej skali, natomiast model Conga i Kirkpatricka wymaga tylko jednej fazy, która z założenia jest bardzo słabo uporządkowana. Celem tego artykułu jest po pierwsze omówienie stosowności tych różnych modeli strukturalnych C-S-H przez skonfrontowanie ich z ostatnimi danymi dotyczącymi tekstury i struktury i, po drugie, zaproponowanie kolejnego modelu. Rozważane problemy mogą być sformułowane następująco:

- czy C-S-H jest mieszaniną dwu różnych faz, zbliżonej do tobermorytu i zbliżonej do jennitu?
- jeżeli nie, to czy modele jennitu i tobermorytu mogą w większym lub mniejszym stopniu wytłumaczyć strukturę C-S-H?

In fact, both tobermorite and jennite have a layered structure based on a calcium sheet flanked on each side by linear silicate "dreierketten" chains as demonstrated by ^{29}Si MAS NMR measurements (6-8); that is, the chains are kinked in such a way as to repeat at an interval of three tetrahedra. Two adjacent tetrahedra coordinate to the calcium ions of the layer, while the third, termed a bridging tetrahedron, bridges two successive dimers. In tobermorite, two oxygens from non-bridging tetrahedra coordinate to calcium ions (9, 10) while in jennite only one oxygen of the non-bridging tetrahedra coordinate to the calcium ions of the sheet; the other oxygen is provided by hydroxide ions (11, 12). 14\AA -tobermorite may be described by the limiting formula $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=0.66) and jennite by $\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=1.33). In each case, two protons are carried by binding bonds of each bridging tetrahedron. According to Taylor (4), to account for dehydration data, one of these two protons must be substituted by 1 Ca^{++} ion in the interlayer leading to the formulae $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=0.83) and $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=1.5) for tobermorite and jennite respectively. According to Taylor, C-S-H(I) structure and stoichiometry may be derived from a tobermorite model by eliminating a part or the whole of the bridging tetrahedra and C-S-H(II) derived from the jennite model (4); the limiting formulae should be then $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=1.25) and $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ca/Si=2.2) respectively in which silicate chains are only dimers.

The results of TEM microanalysis obtained by Richardson and Groves (13) about the bimodal distribution of Ca/Si in the products of early hydration of a cement paste centred around 1.2 and 2.3 suggesting that, at early age, C-S-H may be precipitated either as a defect dimeric tobermorite type, or as a defect dimeric jennite type. Taylor suggested that as the paste ages, the bimodal distribution reduces and eventually disappears because regions of low and high Ca/Si ratio slowly interact producing material of intermediate composition having mainly a jennite type structure. In his last view, contrary to his initial model, Taylor suggested that the tobermorite-like and jennite-like regions could be poorly defined and could merge into each other within individual layers (14).

Taylor's model needs to consider a mix of two phases at a more or less large scale whereas Cong and Kirkpatrick's model need only one phase which is supposed to be very disordered. The aim of this paper is on the one hand, to discuss the relevance of these different C-S-H structural models by confronting them with recent textural and structural data, and, on the other hand, to propose and alternate model. The discussion may be summarized as follows:

- Is C-S-H a mix of two different phases, tobermorite-like and jennite-like ?
- If no, are jennite and tobermorite models able to account for more or less the structure of C-S-H?

2. One C-S-H phase or more?

The problem needs to be approach in two steps:

- Do different phases coexist in C-S-H gel?

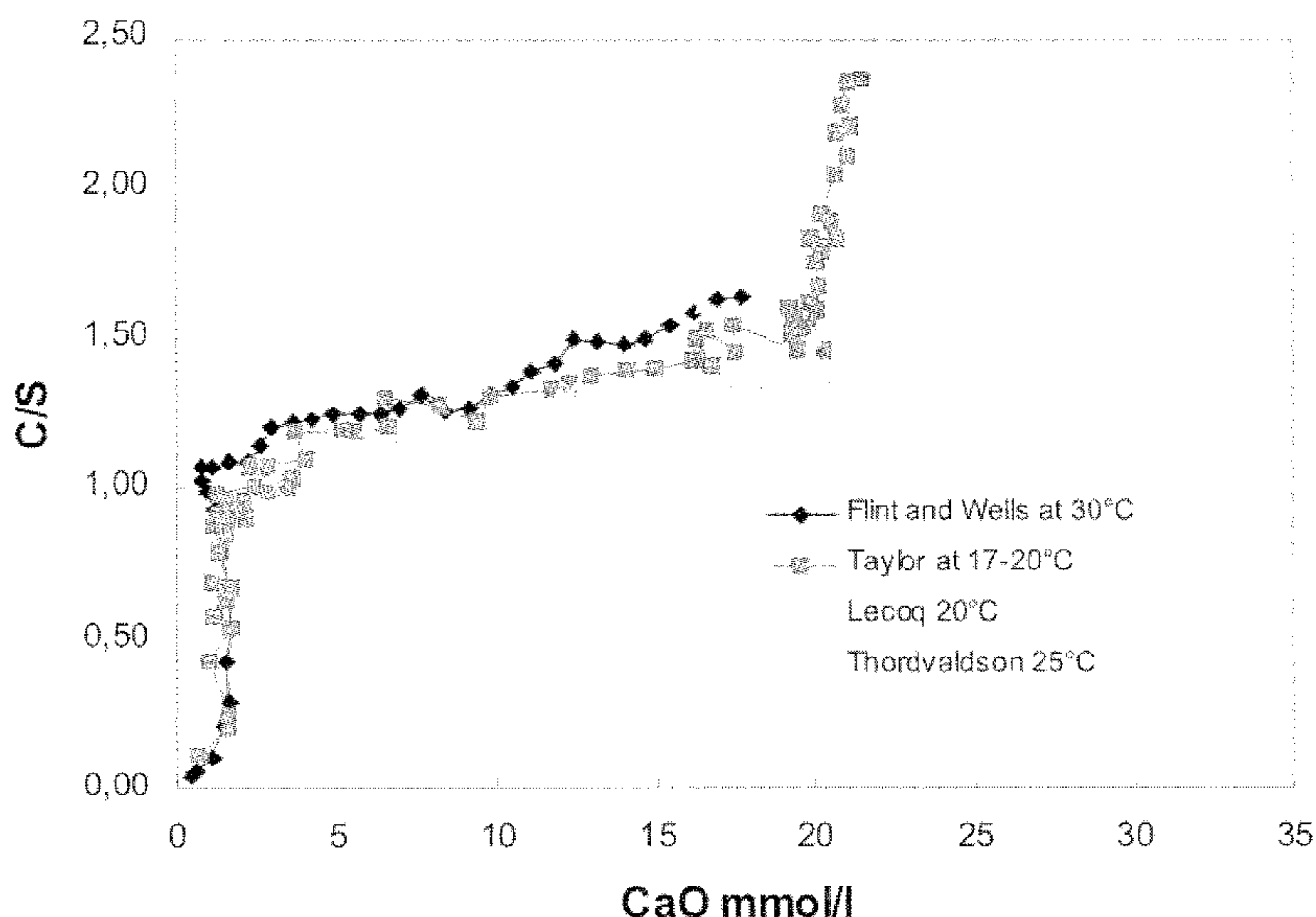
Solid state NMR spectroscopy is a powerful tool to check if the different atoms of a solid belongs to one or different phases: homonuclear correlation ^{29}Si NMR experiments allow the neighbouring sites in the structure to be identified and reveal the sites belonging to the same phase. There are rather sophisticated and lengthy experiments requiring ^{29}Si enriched samples. The first systematic Si-Si and H-Si correlation study on C-S-H samples made by Klur

2. Jedna faza C-S-H czy więcej?

Problem ten należy rozważyć w dwóch etapach:

- Czy w żelu C-S-H współistnieją różne fazy?

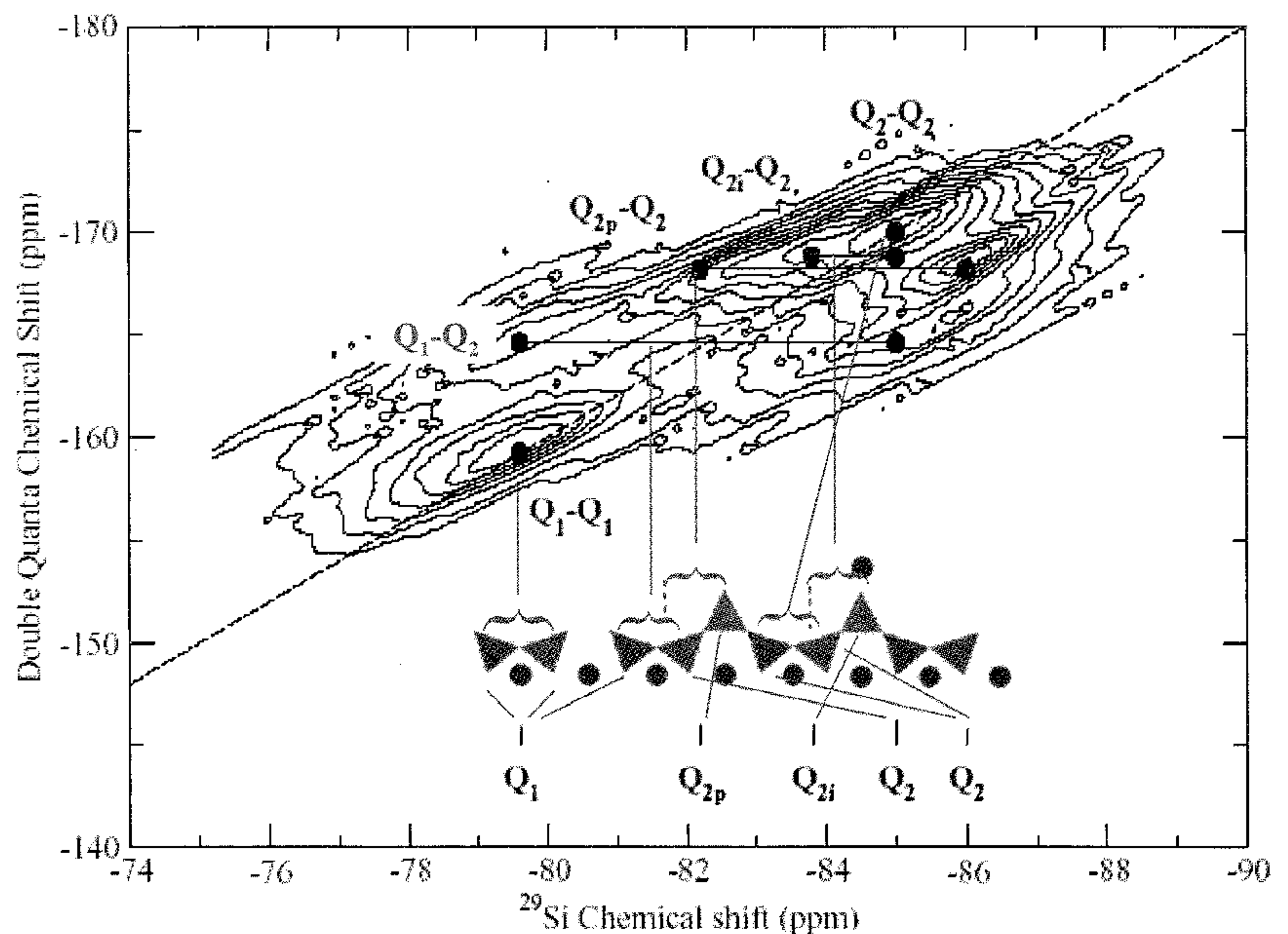
Spektroskopia ciała stałego metodą magnetycznego rezonansu jądrowego jest skutecznym narzędziem do stwierdzenia, czy różne atomy ciała stałego należą do jednej czy do różnych faz: badania korelacji homojądrowej z użyciem MRJ ^{29}Si pozwalają na zidentyfikowanie sąsiednich pozycji w strukturze i ujawniają pozycje należące do tej samej fazy. Są to dość wyrafinowane, rozwickle eksperymenty wymagające próbek wzbogaconych w ^{29}Si . Pierwsze systematyczne badania korelacji Si-Si i H-Si w próbkach C-S-H przeprowadzone przez Klura i współpracowników (15) pozwoliły na zidentyfikowanie różnych pozycji krzemu w łańcuchu krzemianowym. Stwierdzili oni, że wszystkie pozycje krzemu Q^1 i Q^{2*} należą do tej samej fazy w całym zakresie Ca/Si. Struktura łańcuchów „dreierketten” została potwierdzona przez zidentyfikowanie tetraedrów mostkowych. Wyniki te zostały ostatnio zweryfikowane przez Bruneta i współpracowników (16) przy użyciu różnych metod korelacji: kwantowej korelacji dwóch zmiennych Si-Si (rysunek 1) i badań dwuwymiarowej korelacji heterojądrowej HETCOR (HETeronuclear CORrelations) H-Si. Mapy korelacji Si-Si pozwalają na odróżnienie Q^1 pochodzących od dimerów z końców łańcucha tetraedrów i wykazują zmniejszenie długości łańcuchów krzemianowych dłuższych niż dimery ze wzrostem stosunku Ca/Si, co nie zgadza się hipotezą dwumodalną Conga i Kirkpatricka.



Rys. 2. Typowa zmiana stosunku stechiometrycznego Ca/Si C-S-H pozostającego w równowadze z roztworami o rosnącej koncentracji wodorotlenku wapniowego. Odcinki pionowe świadczą o występowaniu punktów zerozmiennych charakterystycznych dla równowag pomiędzy dwiema fazami stałymi i roztworem, według (1, 19, 20, 22).

Fig. 2. Typical evolution of the stoichiometric Ca/Si (C/S) ratio of C-S-H equilibrated with solutions of increasing calcium hydroxide concentration. Vertical parts suggest invariant points characteristic of equilibria between two solid phases and the solution. After (1, 19, 20, 22).

* Q^1 oznacza pozycje krzemu odpowiadające tetraedrom dimerowym i położonym na końcach łańcuchów, a Q^2 pozycjom krzemu odpowiadającym środkowym tetraedrom łańcuchów.



Rys. 1. Wyniki badania homojądrowej kwantowej korelacji dwóch zmiennych metodą MRJ ^{29}Si z polaryzacją skrośną z wirowaniem pod kątem magicznym przeprowadzonego przy częstotliwości 10 kHz na wzbogaconej próbce C-S-H (C/S = 1,5). Koherencje kwantowe dwóch zmiennych pomiędzy takimi samymi spinami występują wzdłuż przekątnych, podczas gdy piki korelacji przedstawiają dipolowe połączenia pomiędzy jądrami krzemu o różnych przesunięciach chemicznych, według (16).

Fig. 1. ^{29}Si Double Quantum homonuclear CP/MAS correlation NMR experiments recorded at 10 KHz frequency on enriched C-S-H sample (C/S=1.5). The Double Quantum coherences between same spins appear along the diagonal, whereas the correlation peaks represent dipolar connectivities between silicon nuclei with different chemical shifts. After (16).

et al (15) identified different silicon sites of the silicate chain. They found that all the Q^1 and Q^{2*} silicon sites belong to the same phase over the whole range of Ca/Si. On the other hand, the dreierketten structure of the chains was confirmed by identifying the bridging tetrahedra. These results were recently confirmed by Brunet et al (16) using different correlation methods: double quantum Si-Si correlation (Fig. 1) and 2D H-Si HETCOR experiments. The Si-Si correlation maps allow a distinction between Q^1 arising from dimers from end of chain tetrahedral and show the decrease of the length of silicate chains longer than dimers as Ca/Si increases which disagrees with the bimodal hypothesis of Cong and Kirkpatrick.

Differences in chemical shifts for tetrahedra bearing either protons or calcium ions were revealed for both bridging (Q_{2p} and Q_{2i} on Fig. 1) and non-bridging tetrahedra. The possible substitution of protons of silanol groups by calcium was then structurally evidenced. They also confirm the existence of SiOH and CaOH environments.

- Do different C-S-H phases exist?

Analytical results (1, 17-20) and NMR data (21) from previous studies suggest the existence of an invariant point in the CaO-SiO₂-H₂O diagram corresponding to an equilibrium between two C-S-H phases with, respectively, Ca/Si < 1 and Ca/Si > 1.1 (Fig. 2).

Recent NMR data from enriched samples perfectly confirms the evidence of equilibrium between two phases

* Q^1 designs the silicon sites corresponding to the dimeric and end of chains tetrahedra and Q^2 the silicon sites corresponding to the middle chains tetrahedra.

Różnice przesunięć chemicznych dla tetraedrów z protonami lub jonami wapniowymi zostały wykryte zarówno dla tetraedrów mostkowych (Q_{2p} i Q_2 , na rysunku 1) jak i nie-mostkowych. Możliwe podstawienie protonów z grup silanolowych przez wapń zostało dowiedzione strukturalnie. One również potwierdzają występowanie obszarów SiOH i CaOH.

- Czy istnieją różne fazy C-S-H?

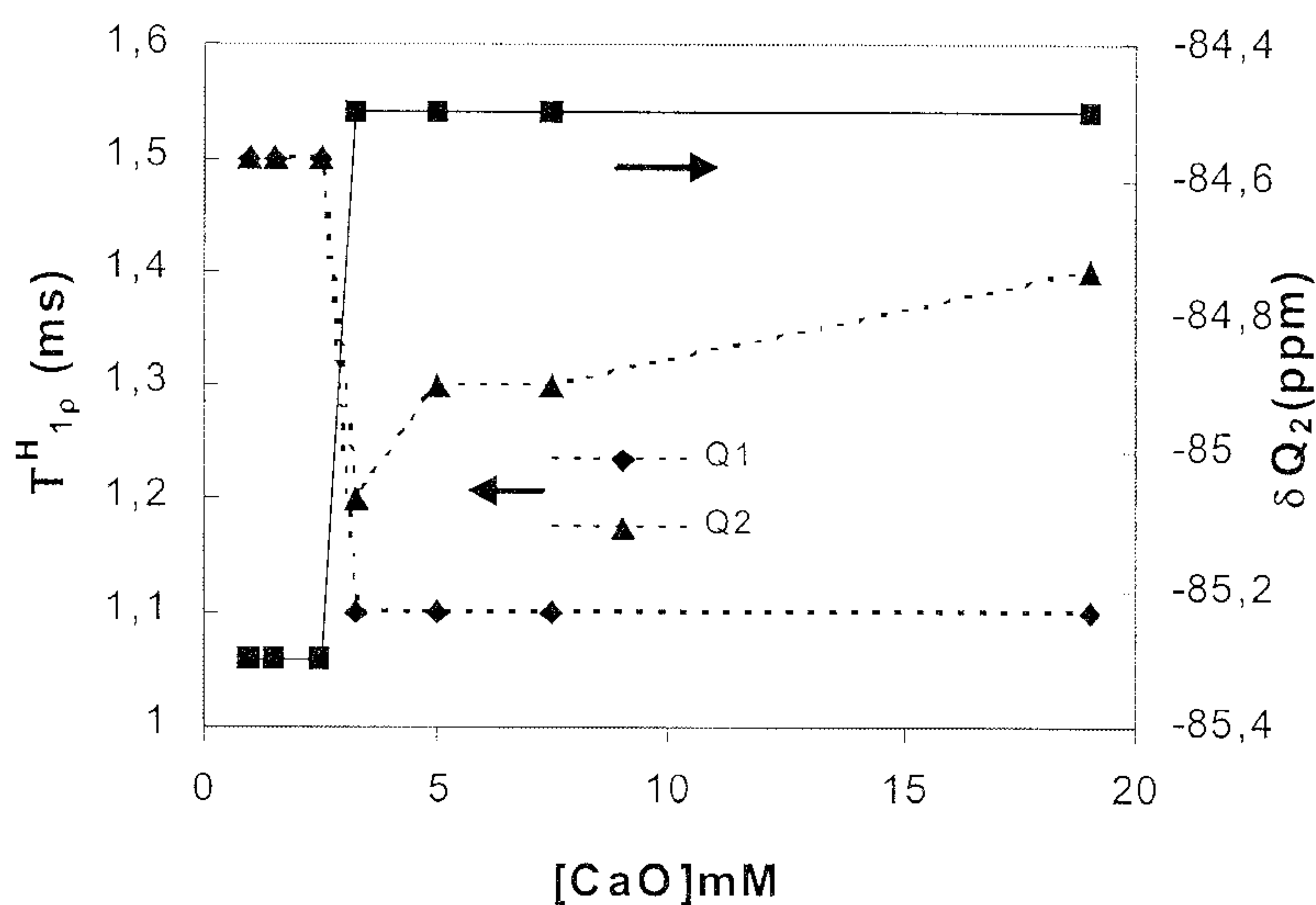
Wyniki analityczne (1, 17-20) i dane z magnetycznego rezonansu jądrowego (21) z poprzednich badań świadczą o występowaniu punktu zerozmiennego w układzie fazowym CaO-SiO₂-H₂O, odpowiadającego równowadze pomiędzy dwiema fazami C-S-H o stosunkach odpowiednio Ca/Si <1 i Ca/Si >1 (rysunek 2).

Ostatnie wyniki badań za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego próbek wzbogaconych doskonale potwierdzają występowanie równowagi pomiędzy dwiema fazami na podstawie nieciągłości zmian większości własności fizycznych w zależności od stosunku Ca/Si, to jest wartości Q^n przesunięć chemicznych i T_{1p} protonów (15) (rysunek 3). Największe w tych badaniach wartości stosunku Ca/Si C-S-H gdy próbka nie zawiera portlandytu są mniejsze od 1,5. Wartości te są zawsze mniejsze niż występujące w przypadku zaczynu cementowego, kiedy zwykle wraz z C-S-H wytrąca się portlandyt. Tak więc okazuje się, że dla osiągnięcia najwyższych stosunków Ca/Si wymagane jest by występował, choćby przez krótki okres, roztwór wodny przesycony względem wodorotlenku wapniowego. Faktycznie badania za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego ²⁹Si produktów otrzymanych w wyniku hydratacji Ca₃SiO₅ odpowiednio w roztworach nienasyconych i przesyconych względem portlandytu wykazują przy dużym stężeniu wapna nieciągłość zmian długości łańcucha krzemianowego, sugerując występowanie trzeciej fazy C-S-H (23). Wynik ten został potwierdzony przez otrzymanie czystych próbek C-S-H przy całkowitej hydratacji Ca₃SiO₅ w różnych roztworach wodorotlenku wapniowego, w których za pomocą specjalnego urządzenia utrzymywane było stałe stężenie (20). Zmiana stosunku Ca/Si ze stężeniem wapna wykazuje nieciągłość pomiędzy 1,5 i 1,8 w pobliżu wartości [CaO] = 22 moli/kg charakterystycznej dla drugiego punktu zerozmiennego, w którym dwie fazy stałe są w równowadze z roztworem (rysunek 2). Autor zaproponował zatem występowanie trzech różnych faz C-S-H: α -C-S-H ($0,66 < Ca/Si < 1$), β -C-S-H ($1 < Ca/Si < 1,5$) i γ -C-S-H ($1,5 < Ca/Si < 2$). α -C-S-H jest prawdopodobnie typowym tobermorytem 14 A, a β -C-S-H jest identyczny z C-S-H (I) Taylora i odpowiada krzywej rozpuszczalności C-S-H (A) zidentyfikowanego przez Jenningsa (24). Jednak w omawianych tu badaniach γ -C-S-H zawsze daje dyfraktogram rentgenowski podobny do tobermorytu i jest różny od C-S-H (II) Taylora, nie odpowiada też krzywej rozpuszczalności C-S-H (B) zidentyfikowanego przez Jenningsa, ponieważ nie wydaje się by krzywa ta była krzywą rozpuszczalności (25). Oto dlaczego, by uniknąć pomieszania, wybrałem przedrostki α , β i γ . Tak więc nie wydaje się, wyjąwszy punkty zerozmienne, by w warunkach równowagi model Taylora, biorący pod uwagę mieszaninę faz podobnej do tobermorytu i podobnej do jennitu, był trafny.

3. Czy C-S-H jest koniecznym materiałem nieuporządkowanym?

Często pisuje się na temat żelu C-S-H. Wielu kojarzy z tym określeniem materiał amorficzny. Taylor (14) przypomniał nam defini-

from the discontinuity in the evolution of most of the physical properties versus Ca/Si i.e. Q^n chemical shifts and proton T_{1p} values (15) (Fig. 3). The highest values of Ca/Si ratio of C-S-H in the reported experiments are generally lower than 1.5 when the sample is free of portlandite. These values are always lower than those found in a cement paste where portlandite is typically precipitated along with C-S-H. Thus it appears that having a supersaturated aqueous phase with respect to calcium hydroxide, even for a short period, is required to reach the highest Ca/Si ratios. Indeed a ²⁹Si NMR study of the products obtained by Ca₃SiO₅ hydration in respectively undersaturated and supersaturated solutions with respect to portlandite reveals a discontinuity of the variation of the silicate chain length suggesting the existence of a third C-S-H phase at high lime concentration (23). This result has been confirmed by obtaining pure C-S-H samples by full hydration of Ca₃SiO₅ in different calcium hydroxide solutions in which the concentration is kept constant by a specific device (20). The variation of the Ca/Si ratio versus lime concentration exhibits a discontinuity between 1.5 and 1.8 close to [CaO] = 22 mmol/kg characteristic of another invariant point at which two solid phases are in equilibrium with the solution (Fig. 2). The author then proposed the existence of three different C-S-H phases: α -C-S-H ($0.66 \leq Ca/Si < 1$), β -C-S-H ($1 < Ca/Si < 1.5$) and γ -C-S-H ($1.5 < Ca/Si < 2$). α -C-S-H is probably typically 14 A-tobermorite and β -C-S-H is the same as Taylor's C-S-H (I) and corresponds to the solubility curve of C-S-H (A) identified by Jennings (24). However in the experiments reported here, γ -C-S-H always presents a tobermorite-like XRD pattern and is different from Taylor's C-S-H (II) and does not correspond to the solubility curve of C-S-H (B) identified by Jennings since this curve is unlikely to be a solubility curve (25). That is why I choose the α , β and γ prefixes, to avoid confusion. So, except at invariant points, **in equilibrium conditions**, it is not likely that the Taylor's model considering a mix of tobermorite-like and jennite-like phases would be relevant.

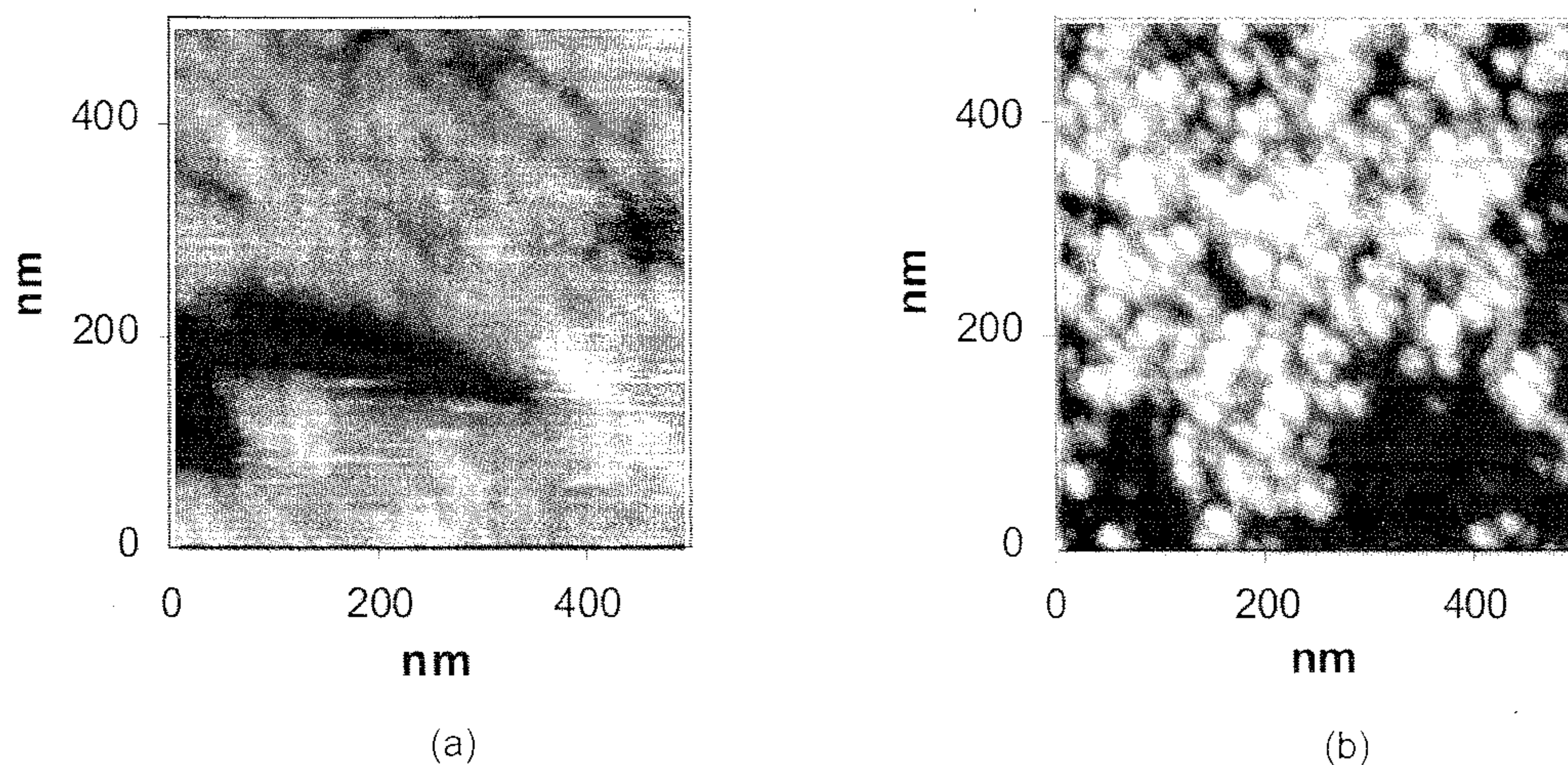


Rys. 3. Zmiany parametrów spektroskopii MRJ C-S-H według (15).

Fig. 3. The evolution of NMR spectroscopic parameters of C-S-H. After (15).

3. Is C-S-H necessary a very disordered material?

One often writes about C-S-H gel. Many people associate an amorphous material with this term. Taylor (14) reminded us of Everett's definition of gels as "dispersions in which the attractive interactions between the elements of the disperse phase are so strong that the whole system develops a rigid network structure and, under small stresses, behaves elastically". C-S-H in hydrated tricalcium silicate paste exactly fits this definition. Atomic Force Microscopy (AFM) imaging of a flat surface of hydrating alite (26-



Rys. 4. Uzyskane metodą mikroskopii sił atomowych obrazy C-S-H. Ujawniają one nanometryczny charakter cząstek C-S-H. (a) pierwsze cząstki C-S-H które narastają na powierzchni alitu tworzą jednorodną warstwę o cząstkach zorientowanych (według (26)), (b) powierzchnia zhydratyzowanego zaczynu cementowego w kontakcie z pojedynczym kryształem kalcytu. W tych warunkach powierzchnia zaczynu jest wystarczająco równa by dać wysoką rozdzielczość po usunięciu kryształu kalcytu. Wyraźnie dają się zidentyfikować nanocząstki C-S-H. Ciemne strefy odpowiadają porom. Cząstki są mniejsze niż w poprzednim przypadku, a porowatość jest większa (reprodukowane za zgodą J.-P. Perez i E. Lesniewskiej).

Fig. 4. Atomic Force Microscopy images of C-S-H. They reveals the nano particular character of C-S-H. a) the first C-S-H particles which grow on alite surface make an homogeneous layer of oriented particles (after (26)). (b) AFM image of the surface of hydrated cement paste in contact with a calcite single crystal. In this condition, the surface of the paste is flat enough to get high resolution after removing the calcite crystal. C-S-H nanoparticles are clearly identified. The darker zones correspond to pores. Particles are smaller than in the previous case and the porosity is greater (courtesy J.-P. Perez, E. Liesniewska).

cję żeli Everetta jako „zawiesin w których oddziaływania przyciągające pomiędzy cząstkami fazy rozproszonej są tak silne, że cały układ tworzy sztywną strukturę i, przy małych naprężeniach, zachowuje się sprężyste”. C-S-H w zhydratyzowanym zaczynie krzemianu trójwapniowego ściśle odpowiada tej definicji. Przedstawienie obrazu równej powierzchni hydratyzującego alitu za pomocą mikroskopii sił atomowych (26-28) pokazuje, że cząstki fazy rozproszonej występują w postaci identycznych, skupionych nanocząstek C-S-H (rysunek 4-a). Zawiesina ma oczywiście dużą koncentrację; ośrodek dyspersyjny w badaniu był nasyconym roztworem wapna. Może ktoś kwestionować, że warunki obserwacji były dalekie od realnego zaczynu cementowego, a więc nie oddawały rze-

weak strains (29, 30); critical strain beyond which the network is broken does not exceed 0.02%.

Thus C-S-H may be considered to be gel-like but it is not necessary amorphous. It is crystallised since one always get a defined diffraction pattern when the sample is only composed of C-S-H obtained either from CaO-SiO₂ mix or from C₃S hydration. All the reflections are broad. The broadening of diffraction lines has generally two different causes: the small size of the coherent domains, the presence of microdefects, or both (31). C-S-H particles are very small and even if they are single crystals, the thickness of 5 nm means that this dimension corresponds to only two crystalline cells.

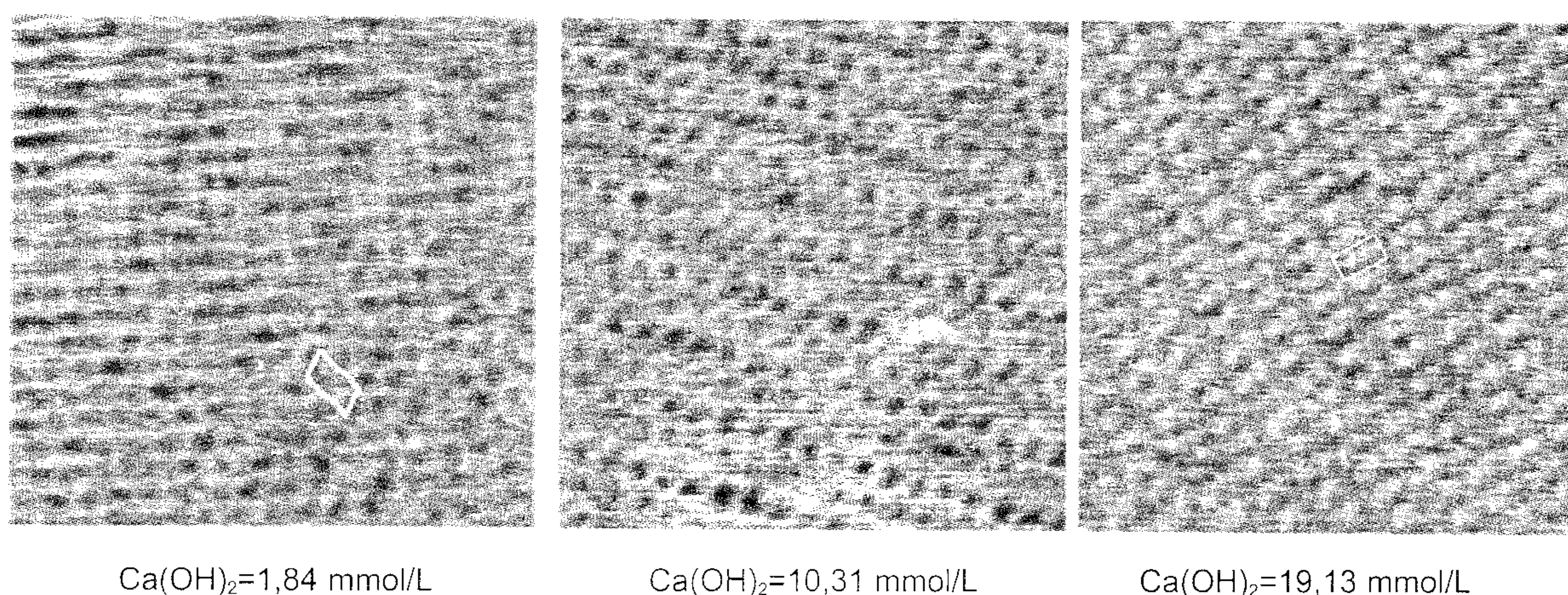


Fig. 5. Atomic scale Atomic Force Microscopy image of C-S-H samples crystallised on calcite single crystals and equilibrated in lime solutions of increasing concentrations. The image size is 10 nm x 10 nm. One can notices the well organised structure on a large scale (courtesy C. Plassard, E. Liesniewska).

Rys. 5. Uzyskany za pomocą mikroskopii sił atomowych obraz w skali atomowej próbek C-S-H wykrystalizowanych na powierzchni pojedynczych kryształów kalcytu i utrzymywanych w równowadze w roztworach wapna o rosnącym stężeniu. Wielkość obrazu wynosi 10 nm x 10 nm. Należy zwrócić uwagę na uporządkowaną strukturę w dużym obszarze (reprodukowane za zgodą C. Plassarda i E. Leśniewskiej).

czywistości. Duża rozdzielczość może być uzyskana tylko przy użyciu mikroskopii sił atomowych z bardzo gładką powierzchnią: chropowatość musi być mniejsza niż przedmiotów których obraz ma być przedstawiony. Jednak ten sam rodzaj obrazu otrzymuje się gdy wytwarzany jest obraz powierzchni realnego zaczynu cementowego w kontakcie z pojedynczym kryształem kalcytu (rysunek 4-b). Tak więc żel C-S-H w zhydratyzowanym zaczynie cementowym to układ nanocząstek; ich wymiary zostały zmierzone za pomocą mikroskopii sił atomowych – są to małe płytki $60 \times 30 \text{ nm}^2$ o grubości 5 nm. Obraz ten jest całkowicie różny od klasycznych obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego, ponieważ w mikroskopie elektronowym próżnia powoduje odwodnienie C-S-H i zmienia mikrostrukturę (28). Dynamiczne badania reologiczne wykazują, że przy bardzo małych naprężeniach układ C-S-H zachowuje się sprężysto (29, 30); krytyczny stopień odkształcenia powyżej którego struktura C-S-H zostaje rozbita nie przekracza 0,02%.

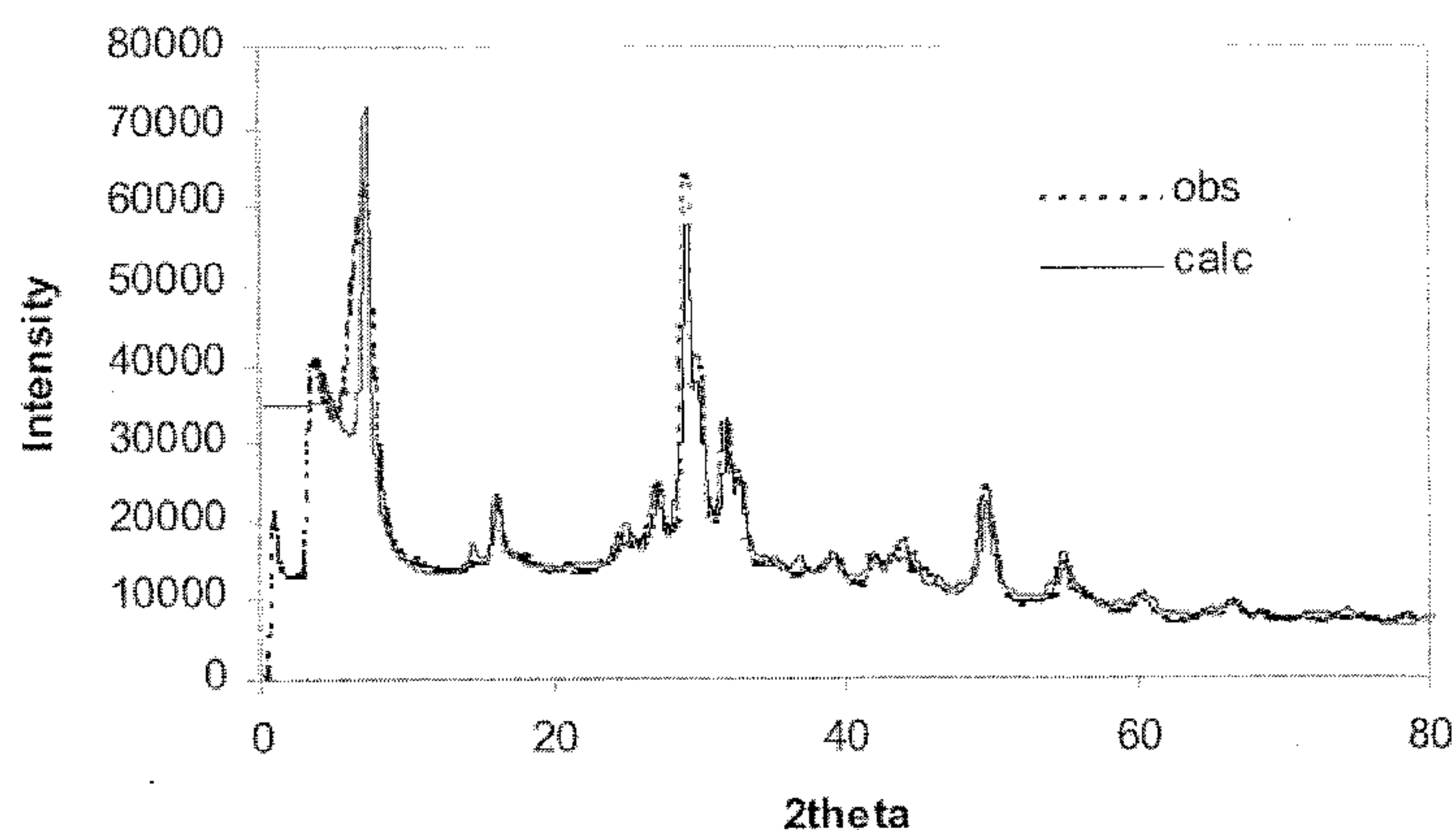
Tak więc C-S-H może być uważany za żel, ale niekoniecznie jest amorficzny. Jest on wykrywalny, ponieważ zawsze kiedy próbka składa się tylko z C-S-H otrzymanego w wyniku hydratacji mieszaniny CaO-SiO_2 albo C_3S otrzymuje się określony dyfraktogram. Wszystkie linie dyfrakcyjne są szerokie. Rozszerzenie linii dyfrakcyjnych może mieć jedną z dwóch przyczyn: małe wymiary spójnych domen lub obecność mikrodefektów, albo obie te przyczyny naraz (31). Cząstki C-S-H są bardzo małe: nawet jeżeli są to pojedyncze kryształy, grubość 5 nm oznacza, że wymiar ten odpowiada tylko dwóm komórkom elementarnym.

Ostatnie badania za pomocą mikroskopii sił atomowych nie potwierdzają koncepcji, że za zmiany stosunku Ca/Si odpowiedzialna jest bardzo nieuporządkowana struktura. Ostatnio zaobserwowano, że małe nanokryształy C-S-H utworzone początkowo na pojedynczych kryształach kalcytu w warunkach równowagi rozpuszczały się i znów krystalizowały w jeden nowy pojedynczy kryształ („Oswald ripening”) (32). Wykorzystując ten mechanizm przeprowadzano krystalizację próbek C-S-H w roztworach wodorotlenku wapniowego o stężeniach od 1 do 20 mmoli/litr i nasyconych w stosunku do C-S-H. Zgodnie z badaniami zawieszin, stosunek Ca/Si tych próbek powinien się zmieniać pomiędzy 0,7 i 1,5. W każdym przypadku obserwowano spójne domeny o kilku μm^2 . Obrazy tych próbek uzyskane

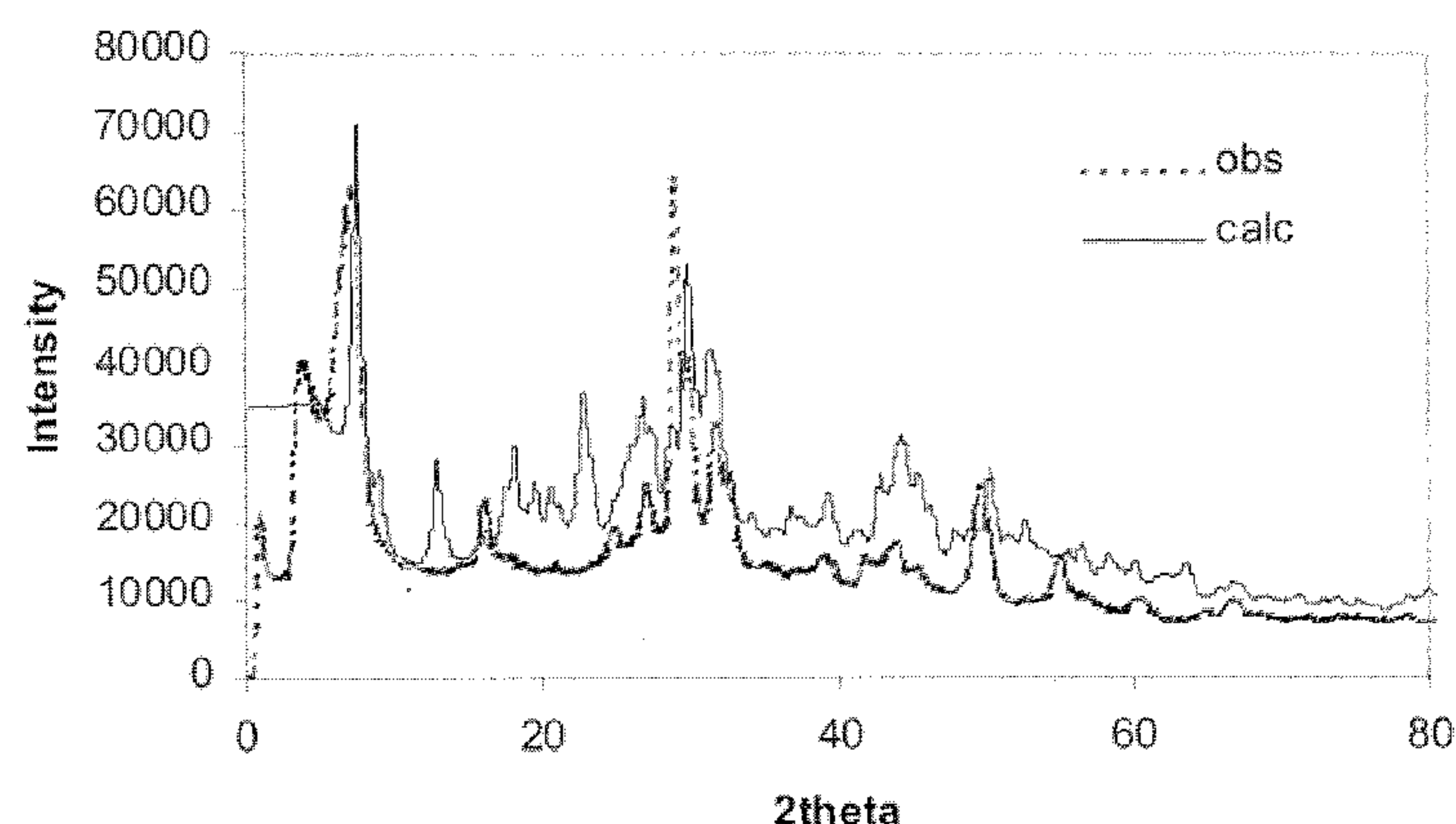
Recent atomic force microscopy experiments do not support the idea of a very disordered structure to account for the variation of Ca/Si. It was recently observed that, according to Oswald ripening, small C-S-H nanocrystals initially formed on calcite single crystals dissolve and crystallised again in one new single crystal under equilibrium conditions (32). Different C-S-H samples were crystallised by ripening in solutions of calcium hydroxide of concentrations ranging from 1 to 20 mmol/l and saturated with respect to C-S-H. According to suspension experiments, the C/S ratio of this samples should range between 0.7 and 1.5. In each case, coherent domains of several μm^2 were observed. AFM imaging at the atomic resolution level of these samples shows a well ordered structure over a relatively large scale (Figure 4) (33). It would be difficult to explain the crystallisation in different ordered structures for each value of Ca/Si if a disordered structure was needed to achieve these Ca/Si ratios.

4. Tobermorite-like or Jennite-like structure?

It is generally agreed that C-S-H structure is close to tobermorite structure when the Ca/Si ratio is low ($0.66 < \text{Ca/Si} < 1.2$). The X-ray diffraction pattern calculated in the case of a C-S-H synthesised from a mix of CaO and SiO_2 of low Ca/Si ($\text{Ca/Si}=0.8$) in diluted suspension (water/solid=50) with a structure hypothesis based on the Hamid model, taking into account the size of the nanoparticles, is close to the experimental one. On the contrary the calculated pattern with a structure hypothesis based on the Jennite structure is very different from the experimental one. It shows that, first, the structure of C-S-H is not very different from that of tobermorite structure, second, C-S-H nanoparticles are practically single nanocrystals. Surprisingly, the same conclusion is reached when we consider C-S-H of high Ca/Si ratio (1.7) obtained by complete hydration of a C_3S paste mixed with some precipitated silica (Fig. 7). The same tobermorite structural model fit well the experimental one with a greater line broadening. Extra peaks due to portlandite are present. Thus, C-S-H structure seems actually to be closed to the tobermorite structure whatever the Ca/Si ratio and the way followed in order to get C-S-H (suspension or paste).



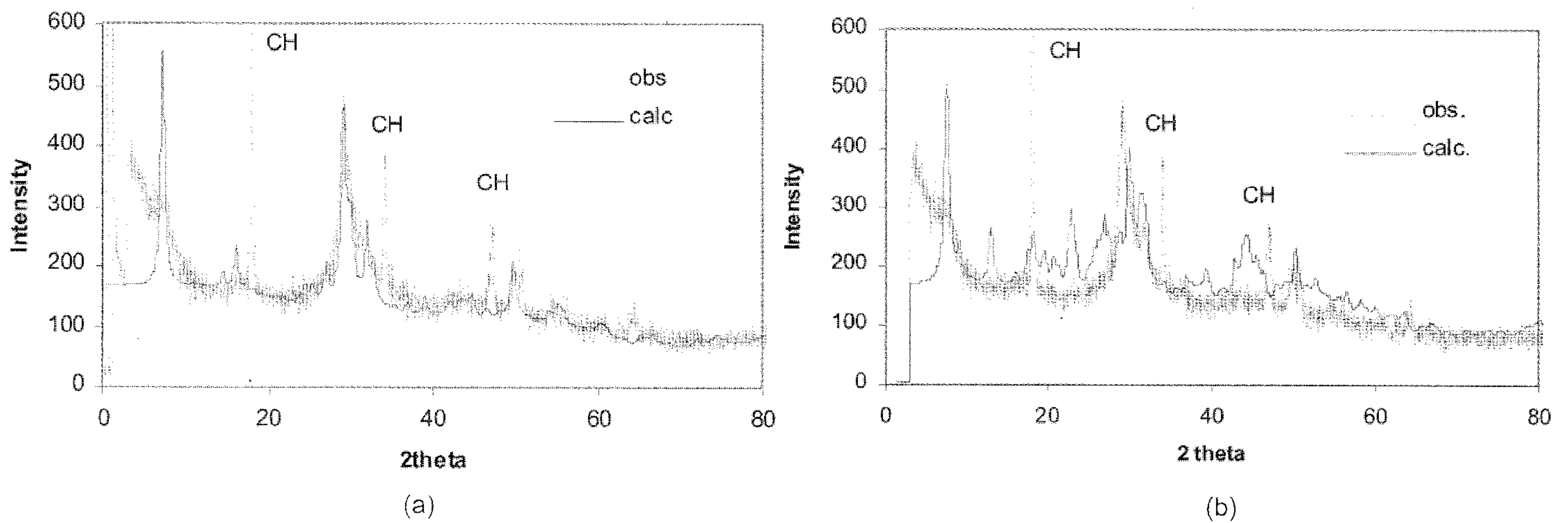
(a)



(b)

Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$) C-S-H powstałego w rozcieńczonym roztworze z mieszaniny CaO i SiO_2 ($w/c = 20$, $\text{Ca/Si} = 0,9$). Doświadczalne i obliczone dyfraktogramy rentgenowskie C-S-H ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$): (a) dyfraktogram porównany z obliczonym przy zastosowaniu programu FULLPROF przyjmującego strukturę wyprowadzoną ze struktury jednoskośnego tobermorytu 11 Å zaproponowanej przez Hamida (18) o płytkowym pokroju kryształów, (b) dyfraktogram porównany z obliczonym zgodnie z hipotezą strukturalną wyprowadzoną z modelu jennitu Bonnaccorsiego (11).

Fig. 6. XRD pattern ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$) of C-S-H obtained in diluted suspension from a mix of CaO and SiO_2 ($w/c=20$, $\text{Ca/Si}=0.9$). Experimental and calculated XRD pattern of C-S-H ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$), (a) the pattern is compared to the one calculated using the FULLPROF program assuming a structure deriving from the monoclinic structure of 11 Å tobermorite proposed by Hamid [18] with a lamellar crystal shape (b) the pattern is compared to the one calculated according to a structural hypothesis deriving from the jennite Bonnaccorsio's model (11).



Rys. 7. Dyfraktogram rentgenowski ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$) C-S-H otrzymanego w wyniku hydratacji mieszaniny rozdrobnionego C_3S i SiO_2 w zaczynie ($w/c = 1,5$). Doświadczalny dyfraktogram jest porównany z obliczonymi przy przyjęciu tej samej hipotezy co w przypadku rysunku 6 z większym poszerzeniem linii: (a) dyfraktogram obliczony zgodnie z hipotezą strukturalną wyprowadzoną z modelu tobermorytu Hamida, (b) dyfraktogram obliczony zgodnie ze strukturalną hipotezą wyprowadzoną z modelu jennitu Bonnacorsiego.

Fig. 7. XRD pattern ($\lambda\text{Cu}_{K\alpha}$) of C-S-H obtained by hydration of a mix of fine C_3S and SiO_2 in paste ($w/c = 1.5$). The experimental pattern is compared to the calculated ones assuming the same hypotheses as in Fig. 6 with a larger line broadening (a) the pattern is calculated according to a structural hypothesis deriving from the tobermorite Hamid's model (b) the pattern is calculated according to a structural hypothesis deriving from the jennite Bonnacorsi's model.

za pomocą mikroskopii sił atomowych przy zdolności rozdzielczej na poziomie atomowym wykazują bardzo uporządkowaną strukturę w stosunkowo dużym obszarze (rysunek 4) (33). Trudno byłoby wyjaśnić krystalizację w strukturach o różnym uporządkowaniu dla każdej wartości Ca/Si, jeżeli dla uzyskania tych stosunków Ca/Si potrzebna byłaby nieuporządkowana struktura.

4. Struktura zbliżona do tobermorytu czy zbliżona do jennitu?

Panuje powszechna zgoda co do tego, że gdy stosunek Ca/Si jest niski ($0,66 < \text{Ca/Si} < 1,2$) struktura C-S-H jest zbliżona do struktury tobermorytu. Dyfraktogram rentgenowski obliczony dla C-S-H uzyskanego z mieszaniny CaO i SiO_2 o niskim stosunku Ca/Si (0,8) w roztworze rozcieńczonym (stosunek wody do ciała stałego = 50) przy hipotezie struktury opartej na modelu Hamida, przy wzięciu pod uwagę wielkości nanocząstek, jest zbliżony do dyfraktogramu uzyskanego doświadczalnie. Natomiast układ linii dyfrakcyjnych obliczony przy przyjęciu hipotezy struktury opartej na strukturze jennitu różni się bardzo od uzyskanego doświadczalnie. Pokazuje to, że – po pierwsze – struktura C-S-H nie różni się bardzo od struktury tobermorytu, i – po drugie – nanocząstki C-S-H są praktycznie pojedynczymi monokryształami. Co dziwne, do tego samego wniosku dochodzi się rozważając C-S-H o wysokim stosunku Ca/Si (1,7) otrzymany w wyniku całkowitej hydratacji zaczynu C_3S zmieszanego z pewną ilością wytrąconej krzemionki (rysunek 7). Ten sam model strukturalny tobermorytu dobrze odpowiada modelowi doświadczalnemu z większym poszerzeniem linii. Obecne są dodatkowe linie pochodzące od portlandytu. Tak więc struktura C-S-H wydaje się obecnie ograniczać do struktury tobermorytu niezależnie od stosunku Ca/Si i sposobu uzyskania C-S-H (zawiesina czy zaczyn).

5. Jak uzyskać wysoki stosunek Ca/Si w C-S-H o strukturze wyprowadzonej ze struktury tobermorytu?

Proponujemy tutaj nieco inny model wyjaśniający zmianę stosunku Ca/Si w całym zakresie od 0,66 do 2 (20, 34). Podobnie jak model

5. How to reach high Ca/Si ratio in C-S-H with a structure deriving from the structure of tobermorite?

We propose here a slightly different model to account for the evolution of Ca/Si in the whole range from 0.66 to 2 (20, 34). Like Cong and Kirkpatrick's model, it is based on data in equilibrium (probably metastable) obtained from both CaO-SiO₂ mixes and fully hydrated C_3S samples in solution in which the lime concentration is maintained constant. Thus, the solid Ca/Si ratio is fixed by the value of this concentration and does not change in the course of hydration. Contrary to either Taylor's or Cong and Kirkpatrick's models, it is not essential to suppose a disordered structure. Over the whole range of Ca/Si ratios the XRD patterns of C-S-H always resemble the tobermorite pattern; the d-spacing corresponding to the basal plane changes only slightly even at high Ca/Si ratio close to 2 (34). The main difference from the two previous models is that the layers would not contain jennite-like regions; that is, calcium in the main plane would not coordinate to OH⁻. To reach high Ca/Si values, Nonat and Lecoq's model supposes that most of the interlayer crystallographic sites of the tobermorite model are occupied by calcium ions which are charge balanced by OH⁻ in interlayer positions (Fig. 8). Indeed, each missing bridging tetrahedron makes available two crystallographic sites for OH⁻ and allows for accommodation of one Ca(OH)₂ unit in the structure. This model is just as consistent with spectroscopic data as the previous ones including those which evidence Ca-OH groups since none are sufficiently precise to state if the relevant Ca ions are in the main plane, or in the interlayer, or both.

These three models essentially differ as follow:

Taylor's model needs to consider a mix of two phases at a more or less large scale whereas Cong and Kirkpatrick's and Nonat and Lecoq's models need only one phase which in Cong and Kirkpatrick's model is supposed to be very disordered. Moreover, on the basis of this structural model a predictive thermodynamic approach has been recently proposed in order to describe quantitatively and predict the evolution of the C-S-H stoichiometry with the calcium hydroxide concentration in solution with which C-S-H is equilibrated (35).

Conga i Kirkpatricka jest on oparty na danych w równowadze (prawdopodobnie metatrwałej) uzyskanej zarówno dla mieszanin CaO-SiO₂ jak i całkowicie zhydratyzowanych próbek C3S w roztworze, w którym stężenie wapna jest utrzymywane stałe. Tak więc stosunek Ca/Si w stanie stałym jest wyznaczony przez wartość tego stężenia i nie zmienia się w ciągu hydratacji. W przeciwieństwie do modeli zarówno Taylora jak i Conga i Kirkpatricka przyjęcie nieuporządkowanej struktury nie jest tu sprawą zasadniczą. W całym zakresie stosunków Ca/Si dyfraktogramy rentgenowskie C-S-H zawsze przypominają dyfraktogram tobermorytu; odległość d odpowiadająca odległości międzypłaszczyznowej zmienia się tylko nieznacznie nawet przy wysokim stosunku Ca/Si, bliskim 2 (34). Główną różnicą pomiędzy poprzednimi dwoma modelami jest to, że warstwy nie zawierają obszarów podobnych do jennitu; to jest wapń w głównej płaszczyźnie nie koordynuje OH⁻. By uzyskać wysokie wartości stosunku Ca/Si model Nonata i Lecoq'a zakłada, że większość międzywarstwowych pozycji krystalograficznych modelu tobermorytu jest zajęta przez jony wapniowe, które mają ładunek zbilansowany przez OH⁻ w pozycjach międzywarstwowych (rysunek 8). Istotnie każdy brakujący tetraedr mostkowy udostępnia dwie pozycje krystalograficzne dla OH⁻ i zwalnia miejsce dla jednej jednostki Ca(OH)₂ w strukturze. Model ten jest tak samo zgodny z danymi spektroskopowymi jak poprzednie, wraz z tymi które dotyczą obecności grup Ca-OH, ponieważ żadne z nich nie są dostatecznie dokładne by stwierdzić, czy rozważane jony Ca leżą w głównej płaszczyźnie, czy między warstwami, czy i tu, i tu.

Te trzy modele zasadniczo różnią się w sposób następujący:

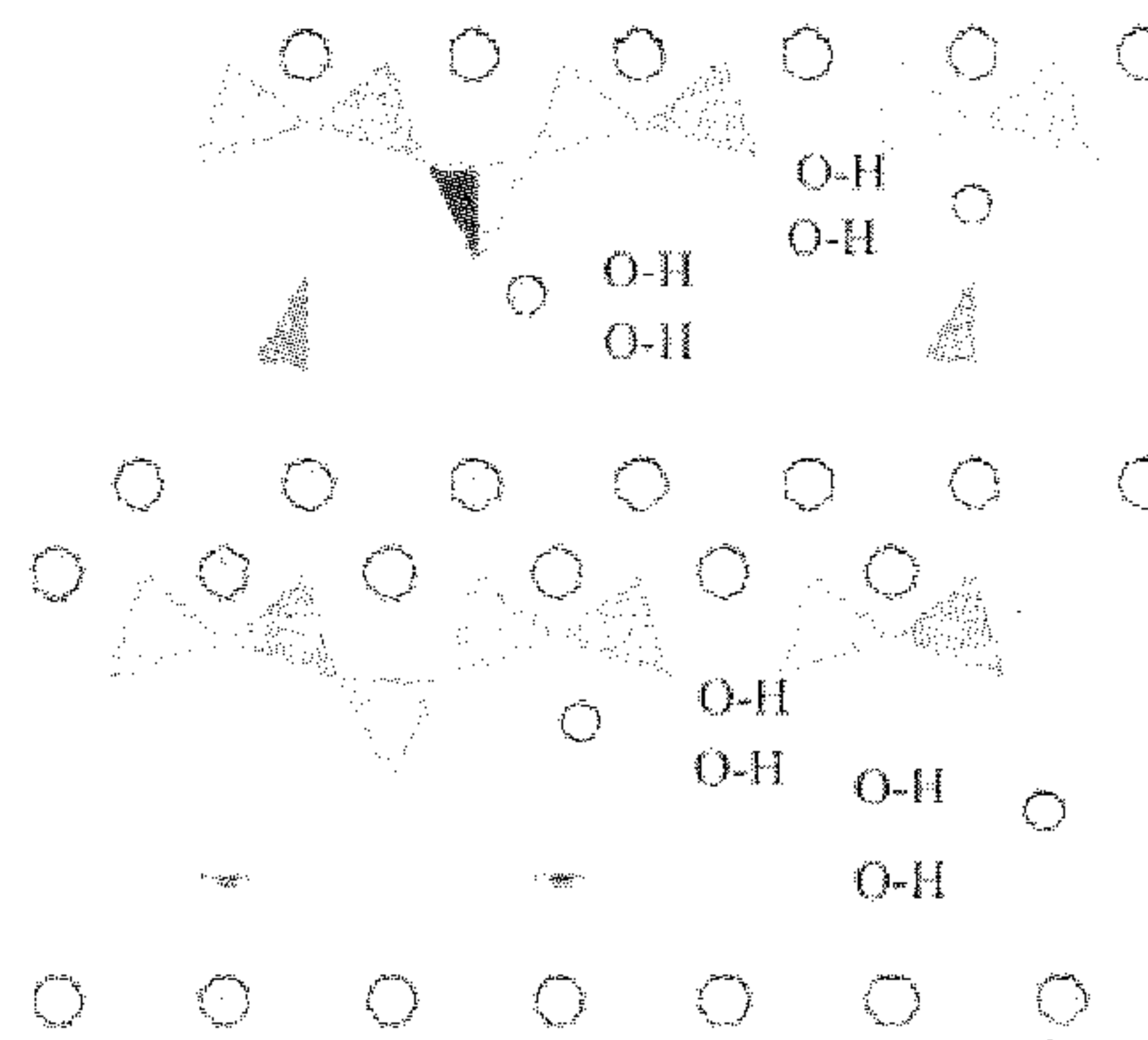
Model Taylora wymaga wzięcia pod uwagę mieszaniny dwóch faz w większym lub mniejszym zakresie, podczas gdy modele Conga i Kirkpatricka oraz Nonata i Lecoq'a potrzebują tylko jednej fazy, która według założenia modelu Conga i Kirkpatricka jest bardzo nieuporządkowana. Ponadto, na podstawie tego modelu strukturalnego, zaproponowano ostatnio prognozujące podejście termodynamiczne, by opisać ilościowo i prognozować zmiany składu stechiometrycznego C-S-H ze stężeniem wodorotlenku wapniowego w roztworze, z którym C-S-H pozostaje w równowadze (35).

6. Wnioski

Płytkowy pokrój C-S-H poznany został dawno, ale C-S-H uważa się za amorficzny. Dane przytoczone w tym artykule wykazują, że C-S-H przedstawia niewątpliwie uporządkowanie strukturalne stosunkowo dużego zasięgu. C-S-H to nanokryształy w zaczynie cementowym. W pewnych warunkach może on krystalizować w obszarach mikrometrów. Struktura C-S-H jest zbliżona do struktury tobermorytu, choć stosunek Ca/Si nie jest taki sam. Przedstawiono pewne hipotezy dla opisanie tej struktury, ale pozostaje jeszcze jej doprecyzowanie. Można się spodziewać, że jednym z kluczy do tego jest interpretacja obrazów uzyskanych z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych na poziomie atomowym.

Literatura / References

1. H. F. W. Taylor, Hydrated calcium silicates. Part 1. Compound formation at ordinary temperatures, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3682-3690.
2. J. A. Gard and H. F. W. Taylor, Calcium silicate hydrate (II), *Cem. Conc. Res.*, 1976, 6(5), p. 667-677.
3. H. F. W. Taylor, Hydrated calcium silicates: Part 5: The water content of calcium silicate hydrate (I), *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 163-171.



Rys. 8. Strukturalny model C-S-H Nonata i Lecoq'a. Wyprowadzony jest on ze struktury tobermorytu przez ewentualne zajęcie przez wodorotlenek pozycji krystalograficznych atomów tlenu uwolnionych przez usunięcie tetraedru mostkowego. Grupy wodorotlenowe mają ładunek zrównoważony przez jony wapniowe w położeniach międzywarstwowych. Stosunek Ca/Si osiąga swą górną wartość (C/S = 2) gdy brak jest wszystkich tetraedrów mostkowych.

Fig. 8. Nonat and Lecoq's structural model for C-S-H. It derives from tobermorite structure by the possible occupation by hydroxide of crystallographic sites of oxygen atoms made free by the elimination of a bridging tetrahedron. Hydroxides are charged balanced by calcium ions in interlayer. Ca/Si reaches its upper value (C/S=2) when all the bridging tetrahedral are missing.

6. Conclusion

The lamellar character of C-S-H has long been recognised but C-S-H is generally believed to be amorphous. The data presented in this paper indicate that C-S-H presents undoubtedly a structural order at relatively long range. C-S-H are nanocrystals in cement paste. In certain conditions it may crystallized at a micron scale. The structure of C-S-H is close to the one of tobermorite whatever the Ca/Si ratio but it is not the same. When some hypotheses are presented to describe this structure, some work remains to do in order to precise it. It is expected that the interpretation of AFM images at the atomic level is one of the keys.

Acknowledgments

The author wishes to thank all the colleagues partners in the ATILH-CNRS research program "Chimio-mechanics of cementitious materials" and PhD students who greatly contribute in the collection of original data. I would like to dedicate this paper to Professor Barret who encouraged me to undertake and carry these investigations.

4. H. F. W. Taylor, Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1986, 69 (6), p. 464-467.
5. X. Cong and R. J. Kirkpatrick, ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, 1996, 3 (3-4), p. 144-156.
6. W. Wieker, A. R. Grimmer and A. Winkler, Solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å Tobermorites, *Cement and Concrete Research*, 1982, 12, p. 333-339.

7. S. Komarneni, D. M. Roy, C. A. Fyfe and G. J. Kennedy, Naturally occurring 1.4nm tobermorite and synthetic jennite: Characterisation by ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy and cation exchange properties, *Cement Concrete Research*, 1987, 17 (6), p. 891-895.
8. T. Mitsuda, H. Toraya, Y. Okada and M. Shimoda, Synthesis of tobermorite : NMR spectroscopy and analytical electron microscopy, *Ceram. Trans.*, 1989, 5, p. 206-213.
9. S. A. Hamid, The cristal structure of the 11A natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift fur kristallographie*, 1981, 154, p. 189.
10. C. Hoffmann and T. Armbruster, Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_{2.4}\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a natural C-S-H (I) type cement mineral : determination of the substructure, *Zeitschrift fur kristallographie*, 1997, 212, p. 864-873.
11. E. Bonaccorsi, S. Merlino and H. F. W. Taylor, The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 2004, 34 (9), p. 1481-1488.
12. A. B. Carpenter, R. A. Chalmers, J. A. Gard, K. Speakman and H. F. W. Taylor, Jennite, a new mineral, *American Mineralogist*, 1966, 51 (1-2), p. 56-74.
13. I. G. Richardson and G. W. Grooves, Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes, *J.Mater.Sci.*, 1993, 28, p. 265-77.
14. H. F. W. Taylor, Nanostructure of C-S-H: Current status. *Advanced Cement Based Materials*, 1993, 1, p. 38-46.
15. I. Klur, B. Pollet, J. Virlet and A. Nonat, C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, A.-R.G. P. Colombet, H. Zanni, P. Sozzani, Editors, 1996, Springer, Berlin, p. 119-141.
16. F. Brunet, P. Bertani, I. Klur, T. Charpentier, J. Virlet and A. Nonat, Application of ^{29}Si homonuclear and $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ heteronuclear NMR correlation to structural studies of Calcium Silicate Hydrates, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (40), p. 15494-15502.
17. E. P. Flint, H. F. McMurdie and L. S. Wells, Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures, *National Bureau of standards*, 1938, 21, p. 617.
18. H. H. Steinour, The system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and the hydration of the calcium silicates, *Portland cement association*, 1946.
19. T. Thorvaldson, F. W. Birss and K. G. McCurdy, Calcium exchange in systems of $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, in 4th I.C.C.C., 1960, Washington.
20. X. Lecoq, Etude de l'hydratation a concentration controlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction, 1993, Université de Bourgogne, Dijon.
21. M. Grutzeck, A. Benesi and B. Fanning, Silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1989, 72 (4), p. 665-668.
22. E. P. Flint and L. S. Wells, Study of the system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, *Bureau of standard journal of research*, 1934, 12, p. 751-783.
23. D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, D. Bertrandie, H. Zanni and R. Rassem, C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : III NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, 1995, 7 (25), p. 1-8.
24. H. M. Jennings, Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1986, 69, p. 614-618.
25. P. Barret and D. Bertrandie, Comment on "Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate", *Journal of American Ceramic Society*, 1988, 71 (2), p. C-113/C-115.
26. S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska and A. Nonat, Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie a force atomique, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, 1998, 327 (4), p. 231-236.
27. S. Garrault-Gauffinet, Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, Université de Bourgogne, 1998.
28. Gauffinet S., Finot .E., Lesniewska E. , Collin S., Nonat A. AFM and SEM studies of C-S-H growth on C_3S surface during its early hydration. in XXth International Conference on cement microscopy. 1998. Guadalajara, Mexico.
29. M. A. Schultz and L. J. Struble, Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 1993, 23 (2), p. 273-282.
30. L. Nachbaur, J. C. Mutin, A. Nonat and L. Choplin, Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting, *Cement and Concrete Research*, 2001, 31 (2), p. 183-192.
31. A. Guinier, X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and amorphous Bodies, 1994, New York, Dover Publications, Inc.
32. S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.-C. Mutin and J.-P. Goudonnet, Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion, *Ultramicroscopy*, 2001, 86 (1-2), p. 11-21.
33. C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard and A. Nonat, Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale, *Ultramicroscopy*, 2004, 100 (3-4), p. 331-338.
34. A. Nonat and X. Lecoq, The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled solution, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*, 1996, Bergamo, Italie, Spinger.
35. A. Nonat, A. C. Courault and D. Damidot, A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution, *Cement Wapno Beton*, 2001, 5, p. 184-191.