

**D. Damidot<sup>1</sup>, F. Bellmann<sup>2</sup>, B. Möser<sup>2</sup>, T. Sovoidnich<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Civil and Environmental Engineering Department - Ecole des Mines de Douai

<sup>2</sup> Finger Institute, Weimar, Germany

## **Obliczenie szybkości rozpuszczania krzemianu trójwapniowego w roztworach elektrolitów o różnym składzie**

### **Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions**

#### **1. Wprowadzenie**

Hydratacja krzemianu trójwapniowego ( $C_3S$ ) przechodzi przez proces rozpuszczania – wytrącania jak to wyjaśnił wiele lat temu H. Le Chatelier (1). Siłą napędową hydratacji jest różnica rozpuszczalności:  $C_3S$ , który się rozpuszcza i hydratów: uwodniony krzemian wapniowy (C-S-H) i portlandyt (CH), które się wytrącają. Rozpuszczalność  $C_3S$  jest większa od rozpuszczalności hydratów. Z tego powodu szybkość rozpuszczania  $C_3S$  jest wynikiem dynamicznej zależności pomiędzy rozpuszczalnością  $C_3S$  i strącaniem hydratów. Jako konsekwencja powstały różne hipotezy wyjaśniające dwa stadia w szybkości hydratacji  $C_3S$  (2-3), które biorą pod uwagę albo rozpuszczania albo wytrącanie.

Hipotezy wywodzące się z obserwacji powierzchni  $C_3S$  w różnym okresie i przy użyciu różnych metod i analizowania powstawania produktu hydratacji na powierzchni  $C_3S$  (4-6). Niektórzy autorzy uważali, że ten pierwotny produkt hydratacji pokrywa całkowicie powierzchnię  $C_3S$  i umożliwia postęp hydratacji dzięki swojej przepuszczalności, która może być skorelowana z jej późniejszą przemianą lub sukcesywnym zniszczeniem (7-9).

Inni autorzy zwrócili uwagę w swoich pracach na wytrącanie, które można opisać w oparciu o klasyczną teorię zarodnikowania i wzrostu kryształów. Strącanie C-S-H było przedmiotem wielu badań w porównaniu ze strącaniem CH. Skład roztworu wodnego,

#### **1. Introduction**

The hydration of tricalcium silicate ( $C_3S$ ) proceeds through a the dissolution-precipitation process as explained a long time ago by H. Le Chatelier (1). The driving force of hydration is the difference in solubility between  $C_3S$  that dissolves and the hydrates, calcium silicate hydrate (C-S-H) and portlandite (CH) that precipitate: the solubility of  $C_3S$  is higher than the one of the hydrates. Thus the kinetics of the hydration of  $C_3S$ , is the consequence of a competition between the dissolution of  $C_3S$  and the precipitation of the hydrates. As a consequence the different hypothesis developed in order to explain the specific kinetics of  $C_3S$  hydration that presents two kinetic steps (2-3) have been focused either on dissolution or on precipitation.

Hypothesis originated from observation of the  $C_3S$  surface at different ages with several techniques are based on the observation of the formation of an hydration product on the surface of  $C_3S$  (4-6). Thus some authors have considered that this primary hydration product completely covers the surface of the  $C_3S$  and determines the continuation of the hydration by its permeability that can be correlated to its later transformation or progressive destruction (7-9).

Other authors have focused their work on precipitation that can be described from nucleation and growth classical theories. The

który wywołuje natychmiastowe strącanie C-S-H w porównaniu do roztworu wodnego, który występuje przed okresem strącania, był wyznaczony doświadczalnie: granica pomiędzy tymi dwoma obszarami została nazwana przez Barreta (10) krzywą maksymalnego przesylenia C-S-H. Na podstawie tych doświadczeń Barret rozważał zależności kinetyczne w celu wyjaśnienia okresu indukcji, którego koniec zależy od umownego autokatalitycznego procesu spowodowanego efektem zarodkowania związanym z powstawaniem coraz większej ilości zarodków (10-11). Opierając się na tej hipotezie Gauffinet i Nonat (12-13) opracowali udany model kinetyki hydratacji  $C_3S$  w różnych warunkach stosując tylko trzy parametry: pierwszym jest początkowa liczba zarodków (utworzona na początku strącania C-S-H), a ostatnie dwa opisują sposób wzrostu C-S-H, który jest różny dla każdego z dwóch etapów kinetycznych. Te dwa procesy, które zostały wzięte pod uwagę w celu modelowania wzrostu są następujące: pierwszy szybkość wzrostu klasterów na powierzchni (nazwany wzrostem równoległym), a drugi szybkością wzrostu grubości klasterów (nazwany wzrostem prostopadłym). Dobra zgodność krzywej modelowej z doświadczalną wydaje się potwierdzać, że okres indukcji jest spowodowany zarodkowaniem i wzrostem klasterów C-S-H na powierzchni zharmonizowany z szybkością rozpuszczania.

Z drugiej strony mniej uwagi poświęcono rozpuszczaniu i nie ma wyjaśnienia czy szybkość rozpuszczania może być powolna w warunkach hydratacji (i stąd wynika mała szybkość strącania C-S-H podczas okresu indukcji) czy też jest ona spowolniona innym mechanizmem takim jak strącanie warstwy na powierzchni.

Przed wszystkim rozpuszczanie ciał stałych ma złożony mechanizm, traktujący powierzchnię jako zdefektowany kryształ. Ponadto w fazie ciekłej powierzchnia minerału jest poddawana protonacji i adsorpcji bardziej lub mniej złożonych cząsteczek uwodnionych co można obecnie wyznaczać opierając się na różnych teoriach dotyczących mechanizmu sorpcji (14-16). Rozpuszczalność jest często szybsza w pewnych zdefektowanych centrach oraz na wierzchołkach iglastych kryształów (17-18). Na poziomie makroskopowym Barret opisuje proces rozpuszczania  $C_3S$  jako reakcję na granicy faz  $C_3S$  – cząsteczki wody i nazywa ją powierzchniową hydroksylacją (19-20): rozpuszczanie jest powtarzającymi się sekwencjami etapów na granicy faz; jak w przypadku pewnych innych minerałów, najpierw następuje nieodwracalna reakcja centrów powierzchniowych z cząsteczkami wody, a następnie odwracalny etap polegający na przejściu utworzonych cząsteczek z powierzchni  $C_3S$  do roztworu.

Inna trudność wynika z faktu, że rozpuszczalność  $C_3S$  nie może być wyznaczona doświadczalnie gdyż hydraty strącają się przed jej osiągnięciem, jako że zakres ich maksymalnego przesylenia zostaje osiągnięty. Jednak rozpuszczalność  $C_3S$  można oszacować w oparciu o jego swobodną energię rozpuszczania i jest ona bardzo duża: pomiędzy 1,4 a 2,9 mola/kg w zależności od wykorzystanych danych swobodnej energii Gibbsa reakcji i zastosowanego modelu korekcji aktywności.

W związku z tymi trudnościami zaprojektowaliśmy specjalne urządzenie do badania początkowej szybkości rozpuszczania  $C_3S$

precipitation of C-S-H has been largely investigated compared to CH precipitation. Aqueous phase compositions that induce an immediate precipitation of C-S-H compared to aqueous phase that present an induction period before precipitation have been determined experimentally: the boundary between these two domains has been named by Barret, maximum supersaturation curve of C-S-H (10). From these experiments, Barret just considered kinetic features in order to explain the induction period, the end of which, depends on a conventional autocatalytic process induced by a seeding effect of more and more numerous nuclei formed (10-11). Using this hypothesis, Gauffinet and Nonat (12-13) were able to simulate accurately the kinetics of  $C_3S$  hydration in different conditions by using just three parameters: the first one is the initial number of nuclei (formed during the early precipitation of C-S-H) and the two last describe the growth mode of C-S-H which is different for each of the two kinetic steps. The two processes that were taken into account to simulate the growth are, first, the rate of growth of clusters on the surface (named parallel growth) and second, the rate of the increase of the cluster thickness (named perpendicular growth). The good agreement obtained between simulated and experimental curves, seems to support an induction period governed by the nucleation and growth of clusters of C-S-H on the surface with a dissolution rate tuned accordingly.

On the other hand less attention has been devoted to the dissolution and it seems yet difficult to know if the rate of  $C_3S$  dissolution can be slow in the hydration conditions (and thus follows a slow precipitation rate of C-S-H during the induction period) or if it slows down by an alternative mechanism such as the precipitation of a layer at its surface.

First of all, dissolution of solids is a complex mechanism that deals with the surface that can be considered as a crystal with defects. Moreover in aqueous phase, the surface of mineral is subjected to protonation and adsorption or more or less complex aqueous species that can now be approached by different theories in relation with sorption mechanisms (14-16). Dissolution is often more intense in some defects and sometimes some tips can be observed (17-18). From a macroscopic approach, Barret described the dissolution process of  $C_3S$  as an interfacial reaction of  $C_3S$  with water molecules and called it superficial hydroxylation (19-20): dissolution is a repeating sequence of interfacial steps as it is the case for some other minerals; first an irreversible attack of superficial sites of  $C_3S$  by water molecules, then a reversible step resulting in the passage of the formed species from  $C_3S$  surface into solution.

Another difficulty arises from the fact that  $C_3S$  solubility cannot be reached experimentally as the hydrates precipitates before its attainment because their maximum supersaturation domains are reached. However  $C_3S$  solubility can be estimated from its Gibbs' free enthalpy of dissolution, and it appears to be very high: between 1.4 and 2.9 mol/kg depending on the data used to calculate the Gibbs' free energy of reaction and the model used for the activity correction.

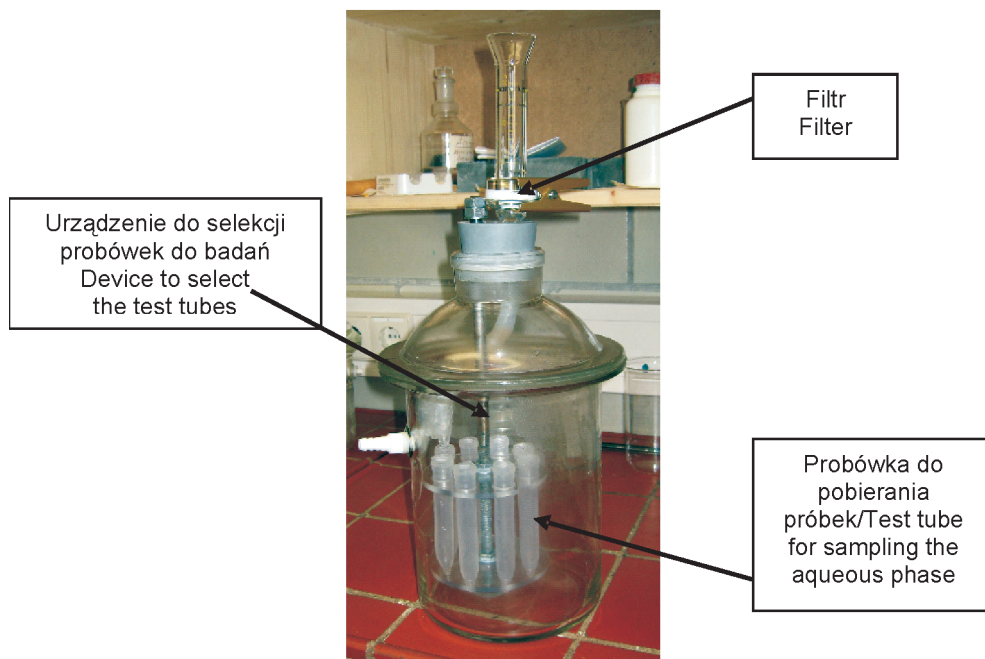
As a consequence, we have designed a specific device to assess the initial dissolution rate of  $C_3S$  in specific aqueous phase. Indeed

w różnych roztworach wodnych. W rzeczywistości bowiem skład roztworu elektrolitu może mieć bardzo duży wpływ, taki jak na przykład stwierdzono w przypadku rozpuszczania szkła (21).

## 2. Materiały i metody

Podstawowym pomysłem było stworzenie możliwości utrzymania na powierzchni  $C_3S$  roztworu wodnego o stałym i znanym składzie tak, jak to miało miejsce w doświadczeniach Lecoq (22) i Gauffinet (12). Po drugie celem było spowolnienie jak to tylko możliwe powstawanie hydratów na powierzchni w wyniku heterogenicznego zarodkowania w szczególności C-S-H przez stworzenie szybkiego splukiwania powierzchni ziaren szybkim przepływem konwekcyjnym roztworu wodnego wykorzystując złożę  $C_3S$  na filtrze połączonym z próżnią tak jak w doświadczeniach Ménétrier (23-24). Skonstruowano więc specjalne urządzenie w celu prowadzenia hydratacji  $C_3S$  w układzie otwartym: roztwór wodny o założonym składzie przepływa przez warstwę  $C_3S$  rozmieszczoną na filtrze (rysunek 1).

Wszystkie doświadczenia przeprowadzono stosując 0,5 g  $C_3S$  rozmieszczone na filtrze o promieniu posiadającym wymiar oczka 0,45  $\mu m$ .  $C_3S$  jest rozłożony na filtrze i lekko zagęszczony pod wpływem próżni przed podaniem fazy ciekłej: wysokość warstwy  $C_3S$  na filtrze jest bliska 2 mm. Przepływ cieczy przez filtr wynosi średnio 2,5 ml na sekundę co odpowiada 7,96 l s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> zamiast 0,21 l s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> w doświadczeniach Ménétrier. W związku z tym czas kontaktu z cieczą przechodzącą przez 2 mm warstwę  $C_3S$  wynosi 0,25 s co jest bardzo mało. Powoduje to szybkie wymywanie jonów odszczepionych przez rozpuszczanie  $C_3S$ .



Rys. 1. Urządzenie badawcze przeznaczone do przeprowadzania hydratacji  $C_3S$  w otwartym układzie z pobieraniem próbek fazy ciekłej

Fig. 1. Experimental device designed for performing  $C_3S$  hydration in an open system with the sampling of the aqueous phase

the electrolyte composition can have a very intense effect such as it had been observed for the dissolution of glass (21).

## 2. Materials and experimentation

The basic idea was first to be able to maintain at the  $C_3S$  surface a constant and defined aqueous phase composition such as in Lecoq (22) or Gauffinet (12) experiments. Second, the aim was to slow down as far as possible the formation of hydrates on the surface by heterogeneous nucleation, especially C-S-H, by adding a rapid flushing of the surface of the grains by a fast convective flow of the aqueous phase using a bed of  $C_3S$  on a filter linked to vacuum such as in Ménétrier's experiments (23-24). Thus a specific device has been designed to perform  $C_3S$  hydration in an open system: the aqueous phase of a given and known concentration flows through a layer of  $C_3S$  spread on a filter (Figure 1).

All the experiments were carried out with 0.5gr of  $C_3S$  spread on a filter of 1 cm of radius having a mesh size of 0.45 $\mu m$ .  $C_3S$  is just laid on the filter and slightly compacted by the vacuum before adding the aqueous phase: the height of  $C_3S$  on the filter is close to 2 mm.

The flow of aqueous phase through the filter is in average 2.5ml per second that corresponds to 7.96 l.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> instead of 0.21 l.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> in Ménétrier's experiments. Thus the duration of the contact between the aqueous phase passing through the 2 mm layer of  $C_3S$  is equal to 0.25 s which is extremely rapid. As a consequence the device should enable a rapid flushing of the ions released by the dissolution of  $C_3S$ .

The more innovative part of the device is that it is possible to sample the aqueous phase passing through at different times instead of analyzing the bulk solution at the end of the experiment. During an experiment, 8 test tubes having a volume of 15 ml can be selected and filled each in less than 5 seconds (the tube is filled with 12 ml of aqueous phase). As the study was focused on the very early hydration, the sampling rate was equal to 1 sample per 15 seconds with a total duration of the experiment less than 2 minutes (figure 2). The first sampling started after 1 second. The reservoir on the top of the filter is continuously filled but always contains less than 10 ml of aqueous phase in order to avoid diffusion to the reservoir.

At the end of the experiment, a small fraction of the remaining solid on the filter is generally observed as quickly as possible (less than 5 minutes), in its wet state and thus without coating, under an environmental scanning

Korzystnym rozwiązaniem zastosowanym w urządzeniu jest możliwość pobierania przepływającej cieczy po różnych czasach zamiast analizowania całego roztworu na końcu doświadczenia. Podczas jednego doświadczenia można wydzielić 8 próbek do badań o objętości 15 ml i każda może być wypełniona w czasie krótszym od 5 sekund (objętość pełnej próbki wynosi 12 ml). W związku z tym, że doświadczenie obejmowało wczesny okres hydratacji, pobieranie próbek następowało z częstotliwością 1 próbka na 15 sekund, a czas całego eksperymentu był krótszy od 2 minut (rysunek 2). Pobieranie pierwszej próbki rozpoczynano po jednej sekundzie. Zbiornik w górnej części filtru był napełniany w sposób ciągły lecz zawsze zawierał mniej niż 10 ml fazy ciekłej w celu uniknięcia dyfuzji do zbiornika.

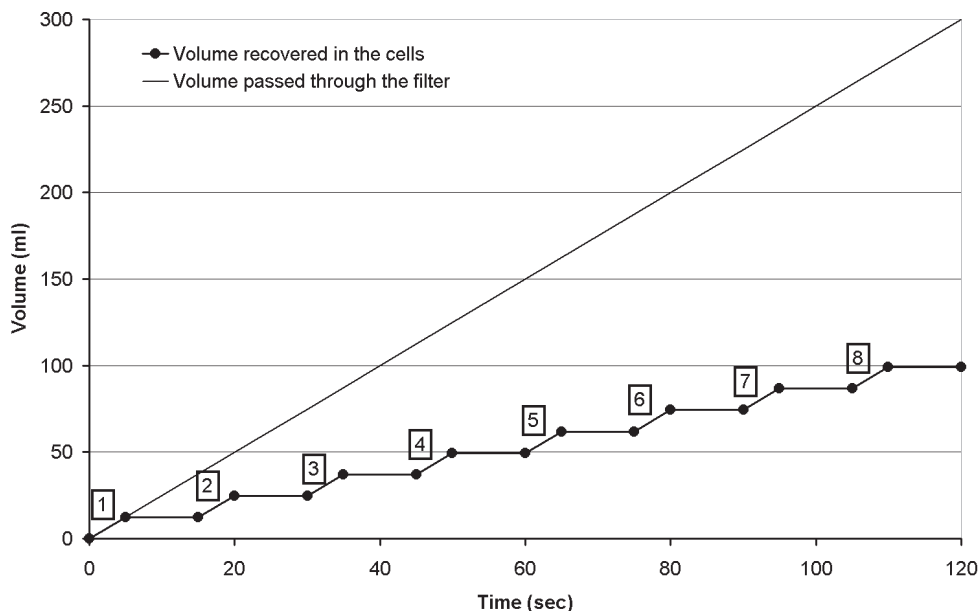
Na końcu doświadczenia małą część pozostającą na filtrze fazy stałej analizowano tak szybko jak to było możliwe (w okresie krótszym od 5 minut), na mokro, a więc bez napyłania, pod mikroskopem skaningowym, pozwalającym na obserwacje w normalnych warunkach (Philips ESEM XL 30). Pozostałą fazę stałą suszono izopropanolem w celu dalszego analizowania, a fazę ciekłą analizowano za pomocą ICP – OES (Optima 3000 Perkin Elmer).

### 3. Wyniki

W doświadczeniach badano wpływ kationów ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) i anionów ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ) na szybkość rozpuszczania  $C_3S$  w porównaniu do czystej wody i zastosowane roztwory miały następujący skład:

- $Ca(OH)_2$  o stężeniu 6 [oznaczony  $Ca(OH)_2$  (6)] i 22 mmol/l [oznaczony  $Ca(OH)_2$  (22)],
- $CaCl_2$  o stężeniu 20 mmol/l (oznaczony  $CaCl_2$ ),
- $NaOH$  o stężeniu 30 mmol/l,
- $HCl$  o stężeniu 32 mmol/l,
- jony krzemianowe o stężeniu 1,5 mmol/l (oznaczony krzemionka),
- roztwór otrzymany podczas wczesnej hydratacji  $C_3S$ , który zawierał 2,65 mmol/l wapnia i 0,86 mmol/l jonów krzemianowych (oznaczony  $C_3S$  1).

Znalezione sumaryczne ilości jonów wapniowych i krzemianowych w funkcji czasu pokazano na rysunkach 3 i 4. Ilości te obliczono przy założeniu, że skład roztworu uzyskanego w ciągu 15 sekund pomiędzy kolejnym pobieraniem próbek jest taki sam jak skład analizowanego roztworu w próbce (czas pobierania próbki 5 sekund).



Rys. 2. Częstotliwość pobierania próbek w funkcji przepływającej objętości i pobranej objętości

Fig. 2. Sampling rate versus the volume passed through and the recovered volume

microscope (Philips ESEM XL 30). The remaining solid is dried with isopropanol for further analysis and the aqueous phase is analyzed by ICP-OES (Optima 3000 Perkin Elmer).

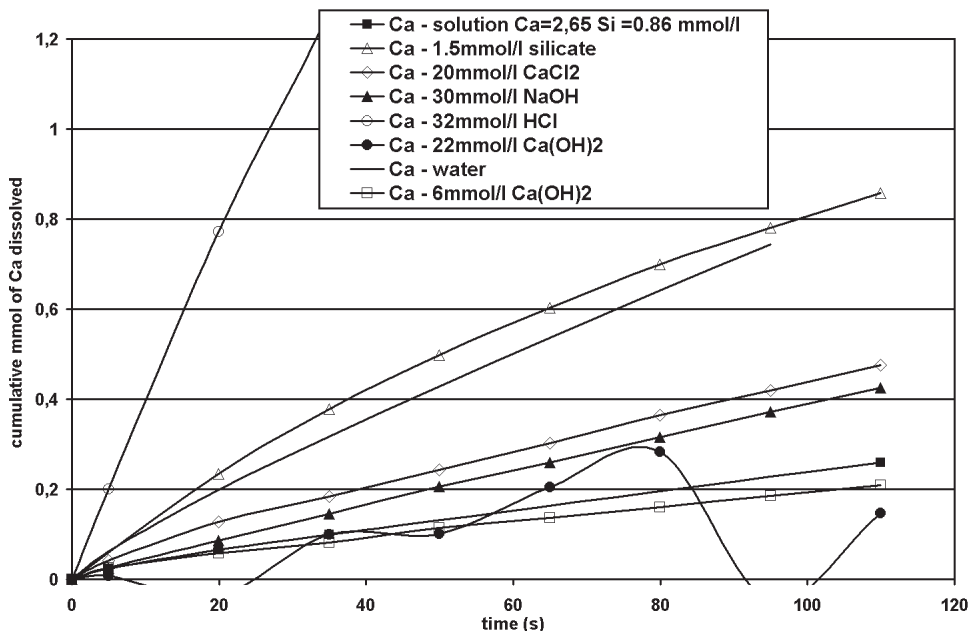
### 3. Results

Experiments have been carried out in the following aqueous phase compositions in order to check the influence cations ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) and anions ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ) on the rate of  $C_3S$  dissolution comparatively to pure water :

- $Ca(OH)_2$  at 6 (noted  $Ca(OH)_2$  (6)) and 22 mmol/l (noted  $Ca(OH)_2$  (22)),
- $CaCl_2$  at 20 mmol/l (noted  $CaCl_2$ ),
- $NaOH$  at 30 mmol/l,
- $HCl$  at 32mmol/l,
- Silicate ions at 1.5mmol/l (noted silicate),
- Solution obtained during early hydration of  $C_3S$  that contains 2.65 mmol/l of calcium and 0.86 mmol/l of silicate ions (noted  $C_3S$  1).

The cumulated amounts of calcium and silicate ions recovered as a function of the time are reported on figures 3 and 4. These amounts are calculated with the approximation that the aqueous phase composition over the 15 seconds between each sampling is equal to the aqueous phase composition analyzed in the sample (5 seconds of sampling time).

For pure water, the cumulated amounts of both calcium and silicate almost correspond to a straight line. Thus it exists a quasi steady state between the dissolution rate and the flow of water through  $C_3S$  layer on the filter. In these conditions, the dissolution rate does not appears to become restricted and more than 10% of  $C_3S$  has been dissolved during the experiment that lasts less than 2 minutes.



Rys. 3. Sumaryczna zawartość jonów wapniowych w funkcji czasu  
 Fig. 3. Cumulated amount of calcium ions as a function of the time

W przypadku czystej wody sumaryczna ilość jonów wapniowych i krzemianowych odpowiada prawie linii prostej. Tak więc występuje quasi stacjonarny stan pomiędzy szybkością rozpuszczania i przepływu wody przez warstwę  $C_3S$  na filtrze. W tych warunkach szybkość rozpuszczania wydaje się nieograniczona, a więcej niż 10%  $C_3S$  rozpuściło się podczas doświadczenia, które trwało krócej niż 2 minuty.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę sumaryczną ilość jonów krzemianowych stwierdzimy podobną zależność w przypadku roztworów wodnych o różnym składzie lecz nachylenie krzywych różni się znacznie w zależności od ich składu. Wszystkie składy, z wyjątkiem HCl, powodują spadek sumarycznej ilości jonów krzemianowych w porównaniu z wodą, w następującej kolejności:

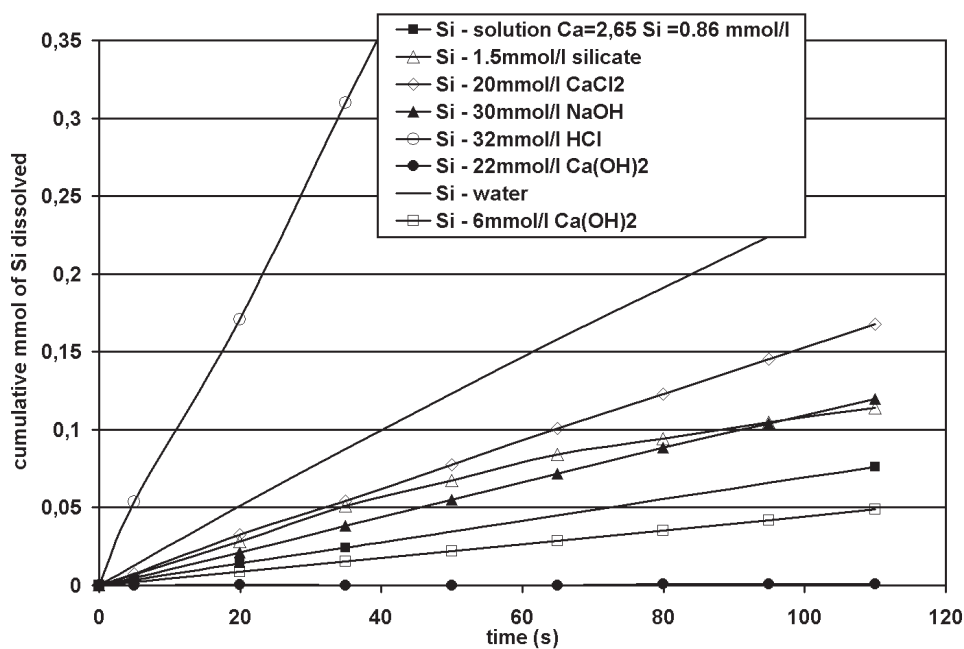
$Ca(OH)_2$  (22) <  $Ca(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 < NaOH = krzemian <  $CaCl_2$  < woda < HCl. W przypadku sumarycznej zawartości jonów wapniowych znaleziono porównywalny szereg, z wyjątkiem  $Ca(OH)_2$  (22), który nie jest monotoniczny, a także dla roztworu krzemianowego, który jest większy niż dla wody:  $Ca(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 < NaOH <  $CaCl_2$  < woda < krzemian < HCl.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę stosunek c/s (lub  $\Delta C/\Delta S$  jeżeli wyjściowy roztwór nie był czystą wodą) dla każdej próbki (rysunek 5) można stwierdzić, że ta wartość progresywnie maleje i stabilizuje się dla wartości nieco większej od 3: wartość średnia wynosi 3,37, jeżeli doświadczenie z roztworem krzemianowym, który

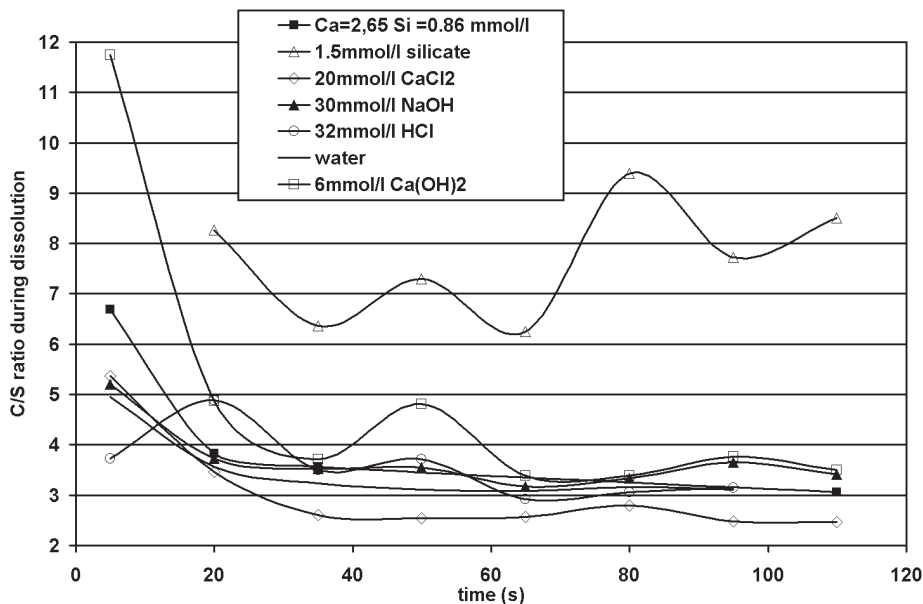
If we consider the cumulated amounts of silicate ions, a similar evolution is observed with the different aqueous phase compositions studied but the slope of the curves differs significantly depending on the composition. All compositions, apart HCl, lead to a decrease of the cumulated amount of silicate ions compared to water in the following order:  $Ca(OH)_2$  (22) <  $a(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 < NaOH = silicate <  $CaCl_2$  < water < HCl. For the cumulated amounts of calcium ions, a comparable order is found at the exception of  $Ca(OH)_2$  (22) that is not monotonous and also for the silicate solution that is higher than water:  $Ca(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 < NaOH <  $CaCl_2$  < water < silicate < HCl.

If the C/S ratio (or  $\Delta C/\Delta S$  ratio if the starting solution is not pure water) of each sampling is considered (Figure 5), it can be noted that the value progressively decreases and stabilizes to values

a little higher than 3 : average value equals 3.37 if the silicate experiment that behaves very differently is not taken into account. Similar results reported by Ménétrier (23) had been explained by the fact that the local concentrations at the interfaces are higher than those of the bulk aqueous phase and as a consequence, some silicate ions are missing due to the precipitation of small amount of C-S-H. However ESEM observations did not reveal common pattern of C-S-H on the surface and no real observable deposit of hydrate apart sometimes some pore fluid precipitated on the surface when the sample are slightly dried in the ESEM



Rys. 4. Sumaryczna ilość jonów krzemianowych jako funkcja czasu  
 Fig. 4. Cumulated amount of silicate ions as a function of the time



Rys. 5. Zmiany stosunku C/S każdej próbki pobranej w trakcie doświadczenia

Fig. 5. Evolution of the C/S ratio of each sampling during the experiment

zachowuje się zupełnie inaczej, nie jest brane pod uwagę. Podobne wyniki uzyskane przez Menetrier (23) zostały wyjaśnione w ten sposób, że lokalne stężenia na granicy faz są wyższe niż średnio w roztworze i w konsekwencji brak jonów krzemianowych w wyniku strącania się małych ilości C-S-H. Jednak obserwacje pod mikroskopem skaningowym nie pozwoliły na wykrycie znanych skupień C-S-H na powierzchni i wykrywalnych wydzielen hydratu z wyjątkiem pewnych wytrąceń na powierzchni związanych z cieczą w porach gdy próbka ulega nieznacznemu wysuszeniu w mikroskopie, w trakcie analizy (25). Z drugiej strony pewne obszary świadczące o intensywnej rozpuszczalności były często obserwowane, szczególnie zlokalizowane w miejscach wzrostu kryształów tworzących ziarna  $C_3S$  (rysunek 6). Typowy C-S-H utworzony na początku hydratacji, otrzymany w innych doświadczeniach niż ten opisywany, pokazano na rysunku 7 w celu podkreślenia różnic. Tak więc można podjąć inną próbę wyjaśnienia tego stosunku biorąc pod uwagę, że szybkość przepływu jest znaczna co prowadzi do pozornego inkongruentnego rozpuszczania  $C_3S$  w związku z różnymi szybkościami w dwóch stadiach powierzchniowego procesu hydroksylacji. Można oczekiwać, że ślady wolnego wapna będą zwiększać stosunek C/S, jednak głównie podczas dwóch początkowych pobranych próbek, jak to stwierdzono.

Zachowanie roztworu krzemianowego jest zupełnie inne i stosunek C/S pozostaje wysoki. Temu zachowaniu może towarzyszyć strącanie fazy posiadającej stosunek C/S poniżej 3, takiej jak C-S-H. Lecz również w tym przypadku nie powstała typowa morfologia plastra pszczelego w obserwacjach pod elektronowym mikroskopem skaningowym, nawet przy bardzo dużych powiększeniach. Jednak obserwowano pewne nietypowe kryształy o pokroju trapezoidalnym (rysunek 8). Początkowo przypuszczano, że jest to węglan wapnia, jednak analiza EDS nie wykazała obecności węgla.

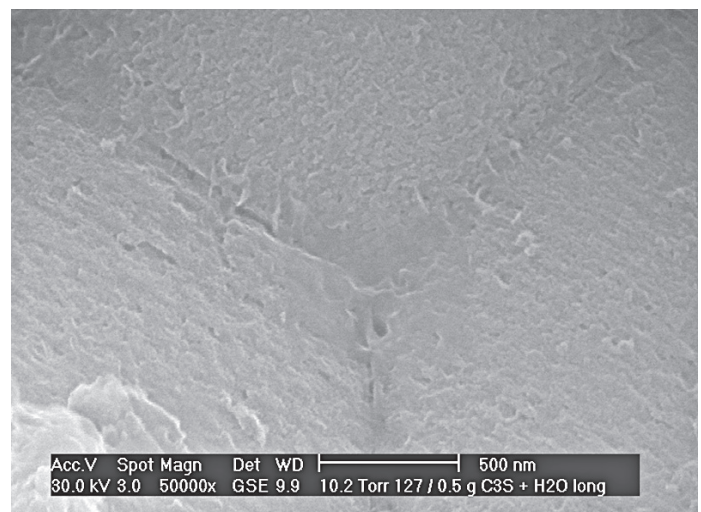
Bardzo zmienna zawartość wapnia, któremu towarzyszyła bardzo mała zawartość krzemionki znaleziona podczas doświadczenia

for the observation (25). On the other hand some strong dissolution patterns are often observed especially at the localization of the joints of the crystals that form  $C_3S$  grains (Figure 6). Typical C-S-H formed during early hydration, obtained in other experiments than those reported here are presented on figure 7 to stress the differences. Thus additional explanation could be attempted in considering that the velocity of the flow is quite high and thus leads to an apparent incongruity of  $C_3S$  dissolution due to the difference of rate in the two steps of the superficial hydroxylation process. Traces of free lime are also expected to increase the C/S ratio but mainly during the two first samplings as observed.

The behavior of the silicate solution is quite different and the C/S ratio remains high. This behavior could be associated to the precipitation of a phase having a C/S ratio below 3 such as C-S-H. But also in this case, the typical honeycomb morphology of C-S-H was not observed by ESEM even at very high magnification. However some uncommon trapezoidal shape crystals can be observed (Figure 8). At first it was believed to be calcium carbonate, but EDS analysis did not reported the present of carbon.

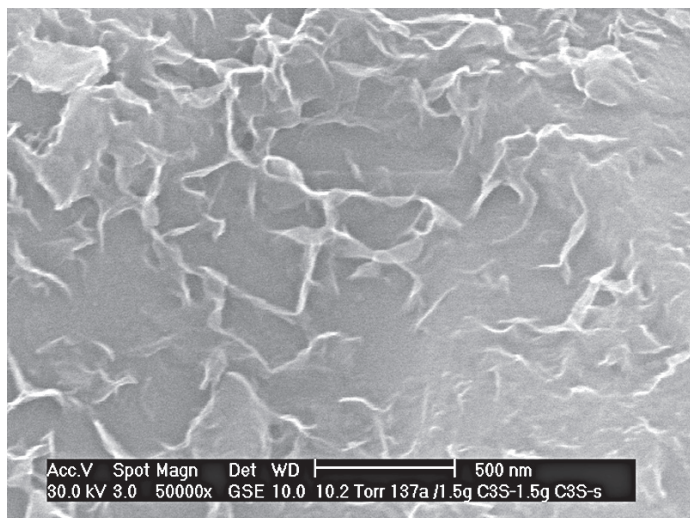
The very variable calcium amounts and the associated very low silicate amounts recorded during the experiment using a  $Ca(OH)_2$  solution of 22 mmol/l (corresponding to the solubility of Portlandite) tend to indicate a very low dissolution rate with some possible portlandite and C-S-H precipitation. Nevertheless in this case also, no typical morphologies of known hydrates were observed (Figure 9).

On the other hand, the faster experiment, carried out in HCl, leads to a very corroded surface resulting from the high quantity of



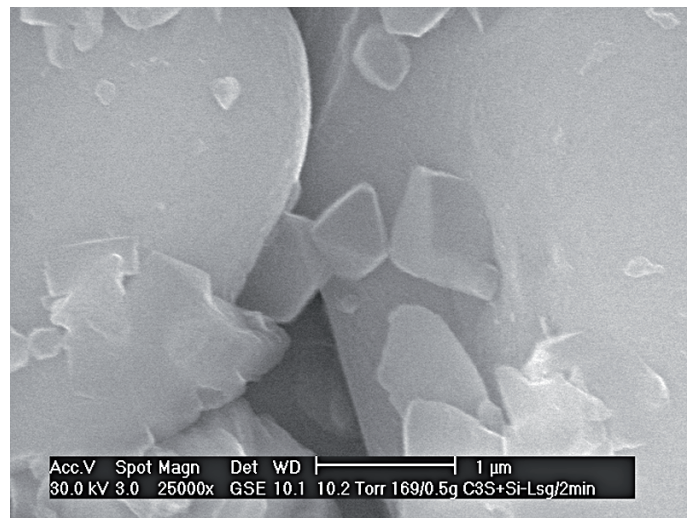
Rys. 6. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniu rozpuszczania wodą

Fig. 6. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in water



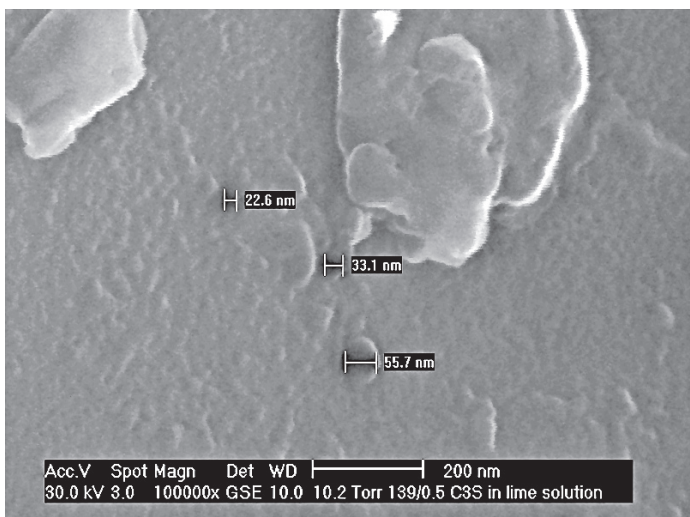
Rys. 7. Typowy C-S-H utworzony na powierzchni ziarn  $C_3S$  po 2 minutach hydratacji przy zastosowaniu większej warstwy na filtrze (1,5 g zamiast 0,5 g) i użyciu przesyconego roztworu w stosunku do C-S-H

Fig. 7. Typical C-S-H formed on the surface of  $C_3S$  grains after 2 minutes of hydration using higher  $C_3S$  contents on the filter (1.5g instead of 0.5g) and a supersaturated solution with respect to C-S-H



Rys. 8. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniu rozpuszczania w roztworze krzemianowym

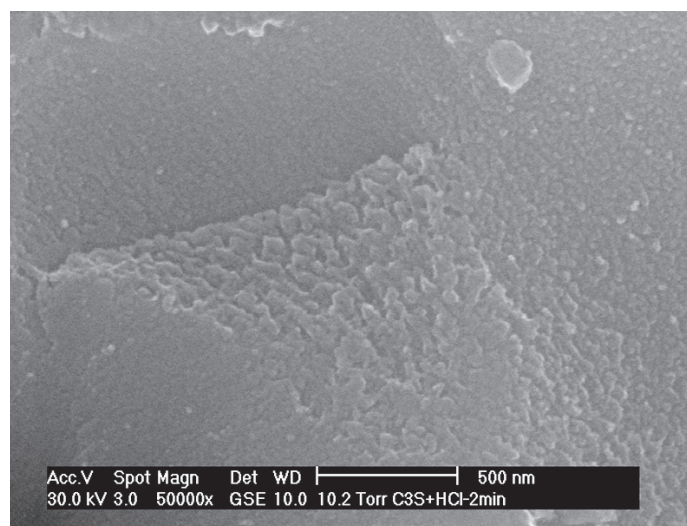
Fig. 8. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in silicate solution



Rys. 9. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniach rozpuszczania w nasyconym roztworze portlandytu ( $Ca(OH)_2$  (22))

Fig. 9. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in a saturated solution with respect to portlandite ( $Ca(OH)_2$  (22))

z roztworem  $Ca(OH)_2$  o stężeniu 22 mmol/l (odpowiadającej rozpuszczalności portlandytu) wydaje się wskazywać na bardzo małą szybkość rozpuszczania i prawdopodobne strącanie portlandytu i C-S-H. Niemniej jednak także w tym przypadku nie stwierdzono typowego pokroju znanych hydratów (rysunek 9). Z drugiej strony szybsze rozpuszczanie w roztworze HCl powoduje powstawanie bardzo skorodowanej powierzchni spowodowanej dużą ilością rozpuszczonego  $C_3S$ , szczególnie w miejscach wzrostów kryształów  $C_3S$  zawartych w ziarnach (rysunek 10). Analogiczne obrazy rozpuszczania znaleziono także w przypadku roztworów  $CaCl_2$  i NaOH (odpowiednio rysunki 11 i 12).



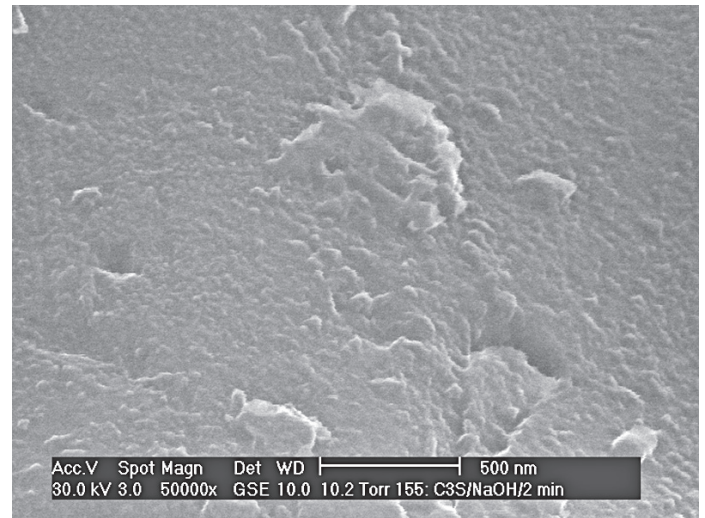
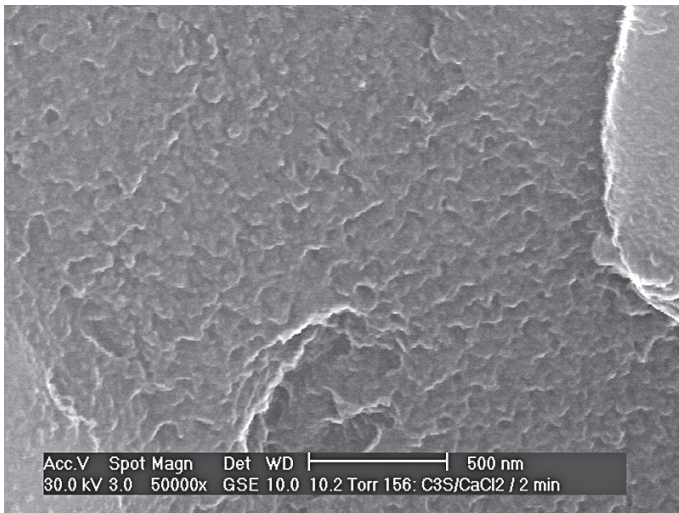
Rys. 10. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniu rozpuszczania w roztworze HCl

Fig. 10. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in HCl solution

$C_3S$  dissolved but with higher intensities at the joint between the crystals of  $C_3S$  that are contained in the grains (figure 10). Similar dissolution patterns are also found with  $CaCl_2$  and NaOH solutions (figures 11 and 12 respectively).

#### 4. Discussion

The cumulated amounts of ions in the aqueous phase show a different behavior during the very initial dissolution of  $C_3S$  as a function of the aqueous phase composition. If we want to estimate the dissolution rate of  $C_3S$  from these data, we have to estimate if only dissolution of  $C_3S$  occurs or if some hydrates were also precipitated. A first approach can be made thanks to the calculation of the saturation index (SI) of the phases that may precipitate (amorphous silica, C-S-H and CH). In order to restrict as far as



Rys. 11. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniu rozpuszczania w roztworze  $CaCl_2$

Fig. 11. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in  $CaCl_2$  solution

Rys. 12. Powierzchnia ziarn  $C_3S$  po doświadczeniu rozpuszczania w roztworze  $NaOH$

Fig. 12. Surface of  $C_3S$  grains after dissolution experiment performed in  $NaOH$  solution

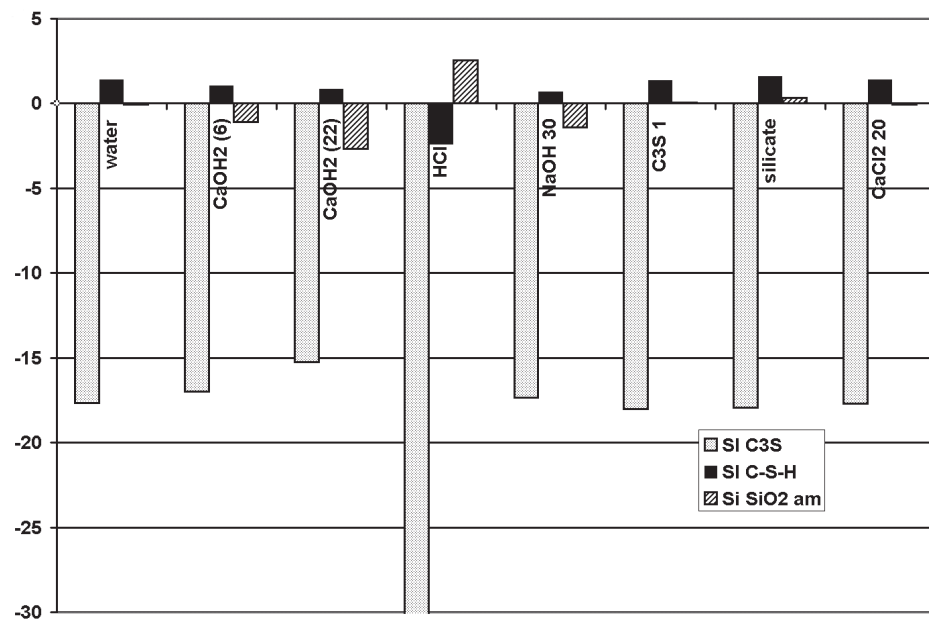
#### 4. Dyskusja

Sumaryczna zawartość jonów w roztworze okazała się bardzo różna na samym początku rozpuszczania  $C_3S$  w zależności od składu fazy ciekłej. Jeżeli chcemy oszacować szybkość rozpuszczania  $C_3S$  w oparciu o te dane musimy stwierdzić, czy zachodzi tylko rozpuszczanie  $C_3S$  lub czy pewne hydraty także się strącają. Pierwszej oceny możemy dokonać obliczając iloczyn rozpuszczalności (SI) faz, które mogą ulegać strącaniu (bezpостaciowa krzemionka, C-S-H i CH). W celu maksymalnego ograniczenia jakiegokolwiek strącania tylko pierwsze pobrane próbki (5 sekund hydratacji) wykorzystano do obliczeń iloczynu rozpuszczalności (rysunek 13). Jednak pobrana faza ciekła jest zawsze przesycona

possible any precipitation, only the first sampling (5 seconds of hydration) has been used for the calculation of the saturation index (Fig. 13). Nevertheless the recovered aqueous phase is always supersaturated with respect to C-S-H at the exception of the HCl solution that remains undersaturated with respect to C-S-H.

As the reaction time is very short, C-S-H as a chance to be formed only if the maximum supersaturation of C-S-H is attained otherwise the induction period before C-S-H precipitation would be too long. Considering the values of SI C-S-H, maximum supersaturation may be reached during some experiments but the quantity of C-S-H formed is expected to be very low compared to the amount of dissolved  $C_3S$  after 5 seconds. A similar approximation can

be made for small amounts of amorphous silica that could also form in HCl and silicate solutions.



Rys. 13. Iloczyn rozpuszczalności  $C_3S$ , C-S-H i bezpostaciowej krzemionki obliczone ze składu fazy ciekłej odpowiadającej pierwszej pobranej próbce w każdym doświadczeniu

Fig. 13. Saturation index for  $C_3S$ , C-S-H and amorphous silica calculated from the aqueous phase composition corresponding to the first sampling of each experiment

As a consequence, precipitation can be neglected in order to calculate  $C_3S$  initial dissolution rate from the cumulated amounts of silicate ions (Fig 14). The dissolution rate calculated after 5 seconds follows the order found for the cumulated amounts of silicate obtained after 120 s, except that silicate is closer to  $CaCl_2$  than to  $NaOH$ :  $Ca(OH)_2$  (22) <  $Ca(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 <  $NaOH$  < silicate =  $CaCl_2$  < water < HCl.

The dissolution rate calculated from the filter experiment can be compared to the rates obtained from calorimetric experiments (25). In this latter case, the dissolution rate obtained on stirred suspension (at low rate of stirring) ranges from 0.015 to 0.15  $\mu\text{mol/s/m}^2$  for 6 and 22 mmol/l  $Ca(OH)_2$  solutions respectively. These rates are about 18 times



w stosunku do C-S-H z wyjątkiem roztworu HCl, który pozostaje nienasycony w stosunku do C-S-H.

Ponieważ czas reakcji jest bardzo krótki C-S-H może się utworzyć tylko wówczas gdy maksimum przesylenia tej fazy zostanie osiągnięte w przeciwnym przypadku okres indukcji przed strąceniem C-S-H będzie zbyt długi. Oceniając wartości SI dla C-S-H maksimum przesylenia może być osiągnięte podczas niektórych doświadczeń, jednak ilość C-S-H, która mogłaby się utworzyć byłaby bardzo mała w porównaniu z ilością rozpuszczonego  $C_3S$  po 5 sekundach. Podobnego przybliżenia można dokonać dla małej ilości bezpostaciowej krzemionki, która może także powstawać w roztworach HCl i krzemianowym.

W konsekwencji, strącanie można pominąć w celu obliczenia początkowej szybkości rozpuszczania  $C_3S$  na podstawie sumarycznej zawartości jonów krzemianowych (rysunek 14). Szybkość rozpuszczania obliczona po 5 sekundach zachowuje kolejność znaną w przypadku sumarycznej zawartości krzemianowych jonów otrzymaną po 120 s, z tym że zawartość tych jonów jest bliższa  $CaCl_2$  niż NaOH:

$Ca(OH)_2$  (22) <  $Ca(OH)_2$  (6) <  $C_3S$  1 < NaOH < krzemian =  $CaCl_2$  < woda < HCl.

Szybkość rozpuszczania obliczoną na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można porównać z szybkością stwierdzoną w pomiarach kalorymetrycznych (25). W tym ostatnim przypadku szybkość rozpuszczania otrzymana dla mieszanych zawiesin (przy małej szybkości mieszania) leży w przedziale 0,015 do 0,15  $\mu\text{mol/s}\cdot\text{m}^2$  odpowiednio dla roztworów o stężeniu 6 i 22  $\text{mmol/l}$   $Ca(OH)_2$ . Te szybkości są około 18 razy mniejsze niż odpowiadające im szybkości zmierzone podczas doświadczeń z filtracją przy stosowaniu podobnego roztworu.

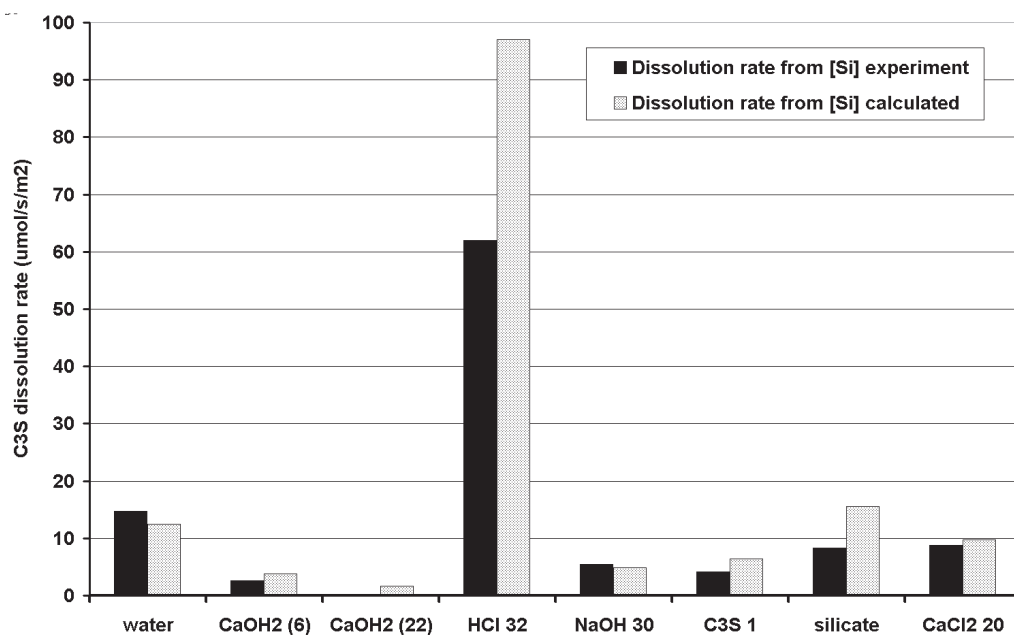
Może to być wytłumaczone bardzo szybkim zmywaniem w przypadku doświadczeń z filtracją w porównaniu z doświadczeniami z mieszaniem oraz doświadczenia z filtracją utrzymują większy poziom nienasycenia. Jednak interesujące jest wykazanie, że stosunek szybkości dla roztworów o stężeniu 6 i 22  $\text{mmol/l}$   $Ca(OH)_2$  pozostaje taki sam (bliski 10).

Mechanizmy związane z kinetyką rozpuszczania są z reguły złożone, jednak mogą być makroskopowo powiązane z różnymi parametrami takimi jak iloczyn rozpuszczalności: im większe nienasycenie minerału tym szybsza rozpuszczalność. Iloczyn rozpuszczalności  $C_3S$  nie zmieniał się znacznie w doświadczeniach z wyjątkiem doświadczenia z roz-

lower than the corresponding rates measured during the filter experiments using similar aqueous phase. This could be explained by the very rapid flushing in the case of the filter experiments compared to the stirred experiments and filter experiments maintain higher undersaturation levels. Nevertheless it is very interesting to show that the ratio between the rates in 6 and 22  $\text{mmol/l}$   $Ca(OH)_2$  solutions remains the same (close to 10).

The mechanisms involved in kinetic dissolution are generally complex but can be macroscopically related to several parameters such as the saturation index: the higher the undersaturation of a mineral the faster its dissolution. The saturation index of  $C_3S$  do not vary much in the experiments apart for the experiment carried out in HCl that has a higher undersaturation and is clearly the faster experiment (Fig. 14). Thus additional parameters, different from the specific surface area that is almost constant during the first seconds in our experiments, have to be considered in order to simulate the influence of the aqueous phase composition on the dissolution rate. It is known that the kinetics is very often strongly affected by the presence of ions or complex species in the aqueous phase that may be not directly involved in the reaction. They can have a catalyzing effect when the reaction rate increases, or an inhibiting effect when it is slowed down. For example  $H^+$  and thus pH has a great influence on glass dissolution (21). If the pH of the aqueous phase is taken into account and sorted accordingly to the dissolution rate of  $C_3S$ , the following sequence is found;  $12.53 < 12.11 < 11.83 < 12.45 < 11.79 < 11.63 < 11.89 < 8.76$ . It seems that as a general trend, the dissolution rate is increased with a decrease of pH but nevertheless calcium ions appears to have an additional inhibiting effect if we compare NaOH and  $Ca(OH)_2$ .

Experiments enabled us to define a simplified equation to simulate the kinetics of  $C_3S$  dissolution that takes into account the effects



Rys. 14. Początkowa szybkość rozpuszczania  $C_3S$  w roztworach o różnym składzie obliczona w oparciu o stężenie Si uzyskane doświadczalnie lub wynikające z modelu

Fig. 14. Initial  $C_3S$  dissolution rate in different aqueous phase compositions calculated using [Si] given by experiment or simulation

tworem HCl, w którym występowało większe nienasycenie i który był wyraźnie najszybszym doświadczeniem (rysunek 14). Także inne parametry, oprócz powierzchni właściwej, która była prawie stała podczas pierwszych sekund w naszych doświadczeniach, trzeba także brać pod uwagę w celu modelowania wpływu składu roztworu na szybkość rozpuszczania. Wiadomo, że na kinetykę bardzo często silnie wpływa obecność jonów lub kompleksów cząsteczek w fazie ciekłej, które nie muszą uczestniczyć w reakcji. Mogą one mieć wpływ katalityczny gdy szybkość reakcji wzrasta, lub odgrywać rolę inhibitora gdy ulega ona zmniejszeniu. Na przykład  $H^+$ , a więc pH ma bardzo duży wpływ na rozpuszczalność szkła (21). Jeżeli uwzględnimy pH roztworu i uszeregujemy zgodnie z szybkością rozpuszczania  $C_3S$  znajduje się następująca kolejność:

12,53 < 12,11 < 11,83 < 12,45 < 11,79 < 11,63 < 11,89 < 8,79.

Wydaje się, że ogólnym kierunkiem jest wzrost szybkości rozpuszczania ze spadkiem pH, jednak jony wapniowe wydają się wykazywać dodatkowe działanie inhibitora jeżeli porównamy NaOH i  $Ca(OH)_2$ .

Na podstawie doświadczalnych wyników zaproponowaliśmy uproszczone równanie stanowiące model kinetyki rozpuszczania  $C_3S$ , które bierze pod uwagę wpływ nienasycenia ( $SI - 1$ ) i działania inhibującego pH oraz jonów wapniowych:

$$\frac{dC_3S}{dt} (\mu mol / s / m^2) = A \cdot K_0 \cdot (SI - 1) \cdot [H^+]^{0.29} [CaOH^+]^{-0.27}$$

Stałą szybkość reakcji oznaczono  $K_0$  i oszacowano, że wynosi ona  $40 \mu mol/s \cdot m^2$ .  $A (m^2/m^3)$  przedstawia objętościową powierzchnię właściwą  $C_3S$ : początkowo 0,5 g  $C_3S$  ma powierzchnię właściwą równą  $0,35 m^2/g$ . Wykładniki potęgowe przy  $[H^+]$  i  $[CaOH^+]$  zostały przyjęte na podstawie doświadczenia z wodą. Obliczenia dotyczą czasu 5 sekund, przy założeniu że 0,5 g  $C_3S$  rozpuszcza się w 12,5 ml roztworu. Szybkość reakcji obliczono na podstawie stężenia jonów krzemianowych w roztworze, w związku z tym, że nie założono strącania w tej symulacji. Obliczone szybkości rozpuszczania układają się analogicznie do wyników doświadczalnych, z całkiem dobrą zgodnością. Główne różnice wystąpiły w przypadku HCl i roztworu krzemianu, w którym może powstawać bezpostaciowa krzemionka w ten sposób zmniejszając ilość jonów krzemianowych w roztworze. Także obliczona szybkość rozpuszczania w roztworze nasyconym w stosunku do portlandytu ( $Ca(OH)_2$  (22)) jest większa od wyniku doświadczenia. Wiadomo, że w tych warunkach bardzo mała ilość jonów krzemianowych wystarczy do natychmiastowego utworzenia C-S-H (12) i może to wyjaśniać bardzo małe stężenie jonów krzemianowych, lecz także nie monotoniczną zawartość sumaryczną wapnia. Jeżeli obliczenia przeprowadzi się bez członu związanego z pH i wpływu wapnia jako inhibitora, szybkość rozpuszczania będzie taka sama dla wszystkich doświadczeń i jej wartość będzie około 80 razy większa w porównaniu do szybkości znalezionej dla wody gdy efekt inhibitora zostanie wzięty pod uwagę.

of undersaturation (SI-1) and of the inhibition of pH and calcium ions:

$$\frac{dC_3S}{dt} (\mu mol / s / m^2) = A \cdot K_0 \cdot (SI - 1) \cdot [H^+]^{0.29} [CaOH^+]^{-0.27}$$

The rate constant of the reaction is denoted by  $K_0$  and estimated to be  $40 \mu mol/s/m^2$ .  $A (m^2/m^3)$  represents the volumic surface area of the  $C_3S$ : initially 0.5g of  $C_3S$  having a specific surface area of  $0.35 m^2/g$ . The power constants applied to  $[H^+]$  and  $[CaOH^+]$  have been set using the experiment in water as a reference. Calculations were made for a duration of 5 seconds considering that 0.5g of  $C_3S$  dissolves in 12.5 ml of solution. The reaction rate has been calculated from the silicate concentration of the aqueous phase as precipitation is not allowed in the simulation.

The calculated dissolution rates follow the same trends than the experimental ones with a quite good estimation. The main differences are reported for HCl and silicate solutions where amorphous silica may form and thus lower the amounts of silicate in the aqueous phase. Also the calculated dissolution rate in the solution saturated with respect to portlandite ( $Ca(OH)_2$  (22)) is higher than the experimental one. It is known that in these conditions, a very small amount of silicate ions is sufficient to immediately form C-S-H (12) and thus this could explain the very low silicate concentration but also the non monotonous cumulated amounts of calcium. If the calculation is made without the term related to the pH and calcium inhibiting effects, the dissolution rate is found to be the same for all experiments and its value is about 80 times higher compared to the rate found in water when the inhibiting effect are taken into account.

## 5. Conclusion

A specific device has been developed in order to assess the initial dissolution rate of  $C_3S$ , and if needed other minerals, on different aqueous phase compositions.

This enables us to give for the first time ever, a good approximation of  $C_3S$  dissolution rate but also proves that pH and calcium ions have an inhibiting effect whereas  $Na^+$ ,  $Cl^-$  and silicate ions have a less marked effects. A simplified equation can be defined in order to estimate the dissolution rate. The proposed method could also be used for other ions such as sulfate but also organic molecules coming from admixtures.

If we consider a paste of  $C_3S$  having quasi instantaneously a high pH, the dissolution rate become about 50 times lower than in pure water but is still quite high relatively to other minerals. The question now raised is to know if this effect is enough to induce an induction period governed by nucleation and growth of the C-S-H or if an additional mechanism, such a surface layer of C-S-H in temporarily in equilibrium with the aqueous phase, governs the dissolution rate (27-28).

## 5. Wniosek

Skonstruowano specjalne urządzenie w celu badania początkowej szybkości rozpuszczania fazy  $C_3S$ , lub w razie potrzeby innych faz przy zastosowaniu wodnego roztworu o różnym składzie.

Pozwoliło to nam po raz pierwszy podać dobre przybliżenie szybkości rozpuszczania  $C_3S$ , lecz także potwierdziło, że pH i jony wapniowe wywierają efekt inhibitora, podczas gdy  $Na^+$ ,  $Cl^-$  i jony krzemianowe mają słabiej zaznaczony wpływ. Zaproponowano uproszczone równanie modelowe dla oszacowania szybkości rozpuszczania. Zaproponowana metoda może być także zastosowana do badań innych jonów, na przykład siarczanowych, a także cząsteczek organicznych wprowadzanych z domieszkami.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę zaczyn  $C_3S$  posiadający quasi natchmiast wysokie pH, szybkość rozpuszczania będzie około 50 razy mniejsza niż w czystej wodzie, jednak pozostanie w dalszym ciągu stosunkowo duża w porównaniu z innymi substancjami. Powstaje pytanie czy ten wpływ wystarczy do wywołania okresu indukcji zależnego od zarodnikowania i wzrostu C-S-H, lub czy dodatkowy mechanizm taki jak warstwa powierzchniowa  $C_3S$  chwilowo w równowadze z fazą ciekłą decyduje o szybkości rozpuszczania (27-28).

## Literatura / References

1. H. Le Chatelier, Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques – Second Edition, Dunod Ed., 1904.
2. D. Damidot, A. Nonat,  $C_3S$  hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, 6, pp. 27-35 (1994).
3. D. Damidot, A. Nonat,  $C_3S$  hydration in diluted and stirred suspension: (II) properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps - *Advances in Cement Research*, 6, pp. 83-91 (1994).
4. H. M. Jennings, B. J. Dalgleish, P. L. Pratt, Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 64, pp. 567-572 (1981).
5. D. Ménérier, I. Jawed, T. S. Sun, J. Skalny, ESCA and SEM studies on early  $C_3S$  hydration - *Cem. Conc. Res.*, 9, pp. 473-482 (1979).
6. R. Trettin, Reactivity and mechanism of hydration of cement phases, in Justness (Ed.) *Proc of 10<sup>th</sup> Int. Symposium on the chemistry of cement*, 2ii050, Goteborg 2003.
7. H. N. Stein, Thermodynamic Considerations on the Hydration Mechanisms of  $Ca_3SiO_5$  and  $Ca_3Al_2O_6$  - *Cem. Conc. Res.*, 2, pp. 167-177 (1972).
8. H. N. Stein, The Initial Stages of the Hydration of  $C_3S$ , *Il Cemento*, 74, pp. 3-13 (1977).
9. R. Trettin, G. Oliew, C. Stadelmann, W. Wieker, Very Early Hydration of Dicalcium Silicate-polymorphs, *Cem. Conc. Res.*, 21, pp. 757-764 (1991).
10. P. Barret, Hydration mechanism of calcium silicates ( $C_3S$ ,  $\beta$ - $C_2S$ ) cement compounds, through the general concepts of the reactivity of solids, *Proc. of 8th Symposium on the chemistry of cement*, Rio de Janeiro, vol. III, pp. 86-92 (1986).
11. P. Barret, D. Bertrandie, Fundamental Hydration Kinetic Features of the Major Cement Constituents  $Ca_3SiO_5$  and  $Ca_2SiO_4$ , *J. Chim. Phys., Phys.-Chim. Biol.*, 83 pp. 765-75 (1986).

12. S. 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 tricalciques et dicalciques - PhD Thesis, University of Burgundy, 1998.
13. S. Garrault, A. Nonat, Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations, *Langmuir*, 17, pp. 8131-8138 (2001).
14. M. A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surface Science Reports* 46, 1-308 (2002).
15. S. V. Dorozhkin, Surface reactions of apatite dissolution, *Journal of Colloids and Interface Science*, 191, pp. 489-497 (1997).
16. R. Rahnemaie, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions, *Journal of Colloid and Interface Science* 293, pp. 312-321 (2006).
17. K. Dum, E. Daniel, P. J. Shuler, H. J. Chen, Y. Tang, T. F. Yen, Mechanisms of surface precipitation and dissolution of Barite: a morphology approach, *Journal of Colloids and Interface Science*, 214, pp. 427-437 (1999).
18. K. S. Wang, R. Rensch, B. E. Koel, P. J. Shuler, Y. Tang, H. J. Chen, T. F. Yen, Study of the dissolution of the barium sulfate (001) surface with hydrochloric acid by atomic force microscopy, *Journal of Colloids and Interface Science*, 219, pp. 212-215 (1999).
19. H. F. W. Taylor et al., The hydration of tricalcium silicate - RILEM Committee 68-MMH, Task Group 3, *Materials and Structures, Research and Testing*, 102, pp. 457-468 (1984).
20. P. Barret, D. Ménérier, D. Bertrandie, Mechanism of  $C_3S$  Dissolution and Problem of the Congruency in the Very Initial Period and Later On, *Cem. Conc. Res.*, 13, pp. 728-38 (1983).
21. I. Techer, T. Advocat, J. Lancelot, J. M. Liotard, Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, *Chemical Geology*, 176, pp. 235-263 (2001).
22. X. Lecoq, Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique  $Ca_3SiO_5$  et des caractéristiques des produits formés - PhD Thesis, University of Burgundy (France) 1993.
23. D. Ménérier, Contribution à l'étude cinétique de la période initiale d'hydratation du silicate tricalcique  $3CaO.SiO_2$ , constituant principal du ciment Portland, Doctor es Sciences Thesis, University of Burgundy, 1977.
24. P. Barret, D. Ménérier, Filter dissolution of  $C_3S$  as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, *Cem. Conc. Res.*, 10, pp. 521-34 (1980).
25. D. Damidot, F. P. Sorrentino, Observation of the hydration of cement paste by ESEM: care needed to study the early hydration, *18th Proc. Int. Cement Microscopy*, Houston, 21-25 Avril, pp. 342-355 (1996).
26. D. Damidot, Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme, PhD Thesis, University of Burgundy (France) 1990.
27. H. M. Jennings, C. M. Neubauer, K. D. Breneman, B. J. Christensen, Phase diagrams relevant to hydration of  $C_3S$ . Part I: a case for metastable equilibrium - in Justness (Ed.), *Proc of 10<sup>th</sup> Int. Symposium on the chemistry of cement*, 2ii057, Goteborg 1997.
28. C. M. Neubauer, J. J. Thomas, M. C. Garci, K. D. Breneman, G. B. Olson, H. M. Jennings, Phase diagrams relevant to the hydration of  $C_3S$ . Part II: a phase diagram for the  $CaO-SiO_2-H_2O$ , *Proc of 10th Int. Symposium on the chemistry of cement*, 2ii058, Goteborg 1997.