



NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Effect of different pozzolanas on conversion-prevention in high alumina cement products

Fu, Y.; Ding, Jian Dept.; Beaudoin, J. J.

This publication could be one of several versions: author's original, accepted manuscript or the publisher's version. /
La version de cette publication peut être l'une des suivantes : la version prépublication de l'auteur, la version acceptée du manuscrit ou la version de l'éditeur.

Publisher's version / Version de l'éditeur:

Industria Italiana del Cemento, 47, 3, pp. 244-252, 1997-03-01

NRC Publications Record / Notice d'Archives des publications de CNRC:

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=1a9ec99c-1f36-44c4-bb1a-bf10c988ea38>

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=1a9ec99c-1f36-44c4-bb1a-bf10c988ea38>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.



EFFETTO DI DIFFERENTI POZZOLANE SULLA PREVENZIONE DELLA CONVERSIONE IN PRODOTTI A BASE DI CEMENTO ALLUMINOSO

EFFECT OF DIFFERENT POZZOLANAS ON CONVERSION-PREVENTION IN HIGH ALUMINA CEMENT PRODUCTS

YAN FU*, JIAN DING*, J.J. BEAUDOIN**

INTRODUZIONE

Il cemento alluminoso (HAC) si prepara per fusione di una miscela di materiali calcarei ed alluminosi a basso contenuto in silice, macinando successivamente il prodotto risultante a polvere fine. J. Bied, alla Pavin de Lafarge Company, ha ottenuto nel 1908 un brevetto per il cemento alluminoso. L'HAC ed i suoi derivati presentano molte caratteristiche di indubbio interesse, superiori a quelle del normale cemento portland, come il rapido indurimento e l'alta resistenza chimica e al fuoco. Queste proprietà hanno incoraggiato l'impiego di calcestruzzo a base di cemento alluminoso in talune applicazioni ingegneristiche. La conversione degli idrati esagonali (CAH_{10} o C_2AH_8) a idrogranato cubico (C_3AH_6) ha tuttavia costituito un problema importante che ne ha limitato l'utilizzazione. A questo fenomeno è da attribuire la principale responsabilità del deterioramento della resistenza meccanica e della durabilità del calcestruzzo di HAC.

Midgley e Rao [1] hanno mostrato che la presenza di strätlingite, C_2ASH_8 , era da mettere in relazione alla stabilità dell'HAC idratato. Midgley [2] ha riportato che il ridotto recupero di resistenza dopo la conversione era da attribuire alla presenza nell'HAC di minerali silicatici idratibili. Le materie prime per la produzione dell'HAC contengono solo piccole quantità di silice. In presenza di una maggior presenza di silice si constata un notevole aumento di gehlenite (C_2AS), materiale inerte, nell'HAC. Ciò provoca una significativa diminuzione delle caratteristiche di rapido indurimento dell'HAC [3]. Non è pertanto da praticare un'introduzione nel clinker di HAC di una quantità sufficiente di minerale silicatico reattivo [2, 4, 5]. Midgley e Rao hanno cercato di impiegare del cemento portland come additivo per il cemento HAC nel tentativo, non riuscito, di produrre strätlingite in quantità sufficiente [1]. Nello studio di confronto riguardante l'idratazione del CA in presenza di gel CSH e di β - C_2S a vari livelli di finezza, Rao e Viswanathan [6] hanno osservato che gli alluminati idrati di forma esagonale reagivano col gel CSH per dare strätlingite. La quantità di strätlingite che si formava veniva a dipendere dalla disponibilità di gel CSH per la reazione con gli alluminati idrati metastabili.

Presso il Building Research Establishment, Regno Unito, sono stati compiuti ampi studi sui cementi di miscela a base di cemento alluminoso. Numerosi materiali silicei, come loppa granulata d'altoforno macinata (ggbs), cenere volante, silica fume, metacaoli-

INTRODUCTION

High alumina cement (HAC) is made by fusing a mixture of aluminous and calcareous materials low in silica, and grinding the resultant product to a fine powder. J. Bied, at the Pavin de Lafarge Company, obtained a patent for high alumina cement in 1908. HAC and its products have many desirable characteristics superior to those of portland cement, such as rapid hardening, high chemical and fire resistance. These encouraged the use of high alumina cement concrete in certain engineering applications. Conversion of the hexagonal hydrates (CAH_{10} or C_2AH_8) to cubic hydrogarnet (C_3AH_6) has however been a major problem limiting its use. It is primarily responsible for the retrogression of strength and durability of HAC concrete.

Midgley and Rao [1] showed that the presence of strätlingite, C_2ASH_8 , was related to the stability of hydrated HAC. Midgley [2] reported that the small strength recovery after conversion is related to the presence of hydratable silicate minerals in the HAC. The raw materials for HAC manufacture contain only a small amount of silica. Introducing more silica results in a large increase of gehlenite (C_2AS), an inert mineral, in HAC. This significantly diminishes the rapid-hardening characteristics of HAC [3]. It is therefore impractical to introduce a sufficient amount of reactive silicate mineral in HAC clinker [2, 4, 5]. Midgley and Rao attempted to use hydrated portland cement as an additive for HAC cement to produce sufficient strätlingite; it was not successful [1]. A comparative study of the hydration of CA in the presence of C-S-H gel and of β - C_2S with varying degrees of fineness was reported by Rao and Viswanathan [6]. They observed that the hexagonal aluminate hydrates reacted with C-S-H gel to form strätlingite. The amount of strätlingite formed was dependent on the availability of C-S-H gel for reaction with the metastable aluminate hydrates.

Extensive studies of blended high alumina cement systems were carried out at the Building Research Establishment, UK. Several siliceous materials including ground granulated blast-furnace slag (ggbs), fly ash, silica fume, metakaolin or Italian pozzolana were blended with high alumina cement. The preferred ggbs/HAC ratio in the blended cement composition was 50/50 and up. The properties of these blended cement systems were reported by Majumdar and Singh [7]. The ggbs gave the most encouraging results. The HAC blends containing silica fume and metakaolin significantly reduced conversion. The one-day strength of these blended systems was however very low because more water was required for a suitable workability. Addi-

* Dept. of Civil Eng., University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5.

** Materials Laboratory, Institute for Research in Construction, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6.

* Dept. of Civil Eng., University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada, K1N 6N5.

** Materials Laboratory, Institute for Research in Construction, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6.

no o pozzolana italiana, sono stati miscelati con cemento alluminoso. Il rapporto ggbs/HAC da preferire nella composizione del cemento di miscela era 50/50 e oltre. Le proprietà di questi cementi di miscela sono state oggetto di relazione da parte di Majumdar e Singh [7]. La ggbs fornisce i risultati più incoraggianti. Nelle miscele di HAC contenenti silica fume e metacaolino, la conversione veniva significativamente ridotta. Le resistenze a 1 giorno di queste miscele erano però molto basse a causa della maggiore quantità di acqua richiesta per una appropriata lavorabilità. L'aggiunta di materiali silicei altera con evidenza l'idratazione del cemento alluminoso. Il tradizionale processo di conversione, ovvero la trasformazione degli idroalluminati esagonali ad idrogranato cubico, viene inibita. Decorre una nuova reazione tra i materiali silicei e gli idroalluminati esagonali che porta alla formazione di strätlingite. Majumdar e Singh [7] hanno dimostrato che in tutti i sistemi HAC/materiali silicei presi in esame si formava alle più lunghe stagionature una quantità misurabile di strätlingite. In alcuni sistemi si constatava ancora una diminuzione di resistenza. Si notava che la formazione di strätlingite non sempre si accompagnava alla eliminazione del degrado di resistenza. Gli spettri XRD per la pasta di HAC/loppa e per quella di HAC/pozzolana italiana erano simili; in entrambe si formava strätlingite. Nella prima però non si aveva quel calo di resistenza osservato nella seconda. È chiara l'importanza che riveste per lo sviluppo della resistenza il momento di formazione della strätlingite. Per un incremento della resistenza è essenziale che la silice reattiva sia a disposizione nella prima fase della stagionatura.

Bensten ha eseguito uno studio sul cemento di miscela a base di microsilice e cemento alluminoso [8, 9]. La microsilice inibisce la conversione degli idrati esagonali a C_3AH_6 e porta alla formazione di C_2ASH_8 . Si è notato che il campo di temperature per la comparsa del C_2ASH_8 come fase dominante nel sistema HAC/microsilice è maggiore che nel sistema HAC/ggbs. In queste miscele la formazione di C_2ASH_8 e di C_3AH_6 comporta delle reazioni in competizione. È chiaro che una grande disponibilità di silice reattiva è favorevole alla formazione di strätlingite.

È stato recentemente riportato che l'uso nell'HAC di un materiale siliceo in combinazione con un sale di sodio è più efficace nel favorire la formazione di strätlingite privilegiandola a quella di idrogranato [10-16]. Un nuovo additivo ad azione preventiva sulla conversione è stato di recente sviluppato presso il National Research Council, Canada [17]. La resistenza a compressione a 1 giorno di malte di HAC contenenti 10-30% di additivo, con un rapporto acqua/solido (HAC + additivo) di 0,40, raggiungeva il valore di 60 MPa. Nei prodotti di HAC modificato non si constatava alcun calo di resistenza alle più lunghe stagionature quando maturati in acqua a 38°C. Nei prodotti si forma una grande quantità di strätlingite.

La formazione di strätlingite da parte di materiali silicei apparentemente altera la idratazione di alta allumina cemento. Il processo di conversione convenzionale, i.e. idrati esagonali di allumina a idrogranato cubico, è inibito. Una nuova reazione tra i materiali silicei e gli idrati esagonali di allumina si verifica risultando nella formazione di strätlingite. Majumdar e Singh [7] hanno mostrato che una rilevante quantità di strätlingite si formava a later ages in all the HAC/siliceous materials investigated. Strength reduction still occurred in some blended systems. It is noted that strätlingite formation is not always accompanied to the elimination of strength retrogression. The XRD spectra for the HAC/slag paste and for the HAC/Italian pozzolana paste were similar; strätlingite was formed in both samples. The former showed no strength reduction; strength reduction occurred in the latter system. It appears that the timing of strätlingite formation is important to strength development. The availability of reactive silica at an early age is essential for strength to increase.

A study of high alumina cement/microsilica blended cement was conducted by Bensten [8, 9]. Microsilica inhibits conversion of hexagonal hydrates to C_3AH_6 and leads to C_2ASH_8 formation. It was noted that the temperature range for the occurrence of C_2ASH_8 as a dominant phase in the HAC/microsilica system was greater than that in the HAC/ggbs system. Formation of C_2ASH_8 and C_3AH_6 in these blended systems involves competitive reactions. It is apparent that a large supply of reactive silica is favorable to the formation of strätlingite.

The use of a siliceous material in combination with a sodium salt in HAC was recently reported to be more effective in promoting formation of strätlingite in preference to hydrogarnet [10-16]. A new conversion-preventing additive has been recently developed at the National Research Council, Canada [17]. The one-day compressive strength of HAC mortars containing 10-30% additive, with a water/solid (HAC + additive) ratio of 0.40, was up to 60 MPa. The modified HAC products undergo no strength reduction at later ages when water-cured at 38°C. A large amount of strätlingite was formed in the products.

The work described in this paper is intended to demonstrate the effect of different pozzolans on conversion reactions and subsequent formation of strätlingite and hydrogarnet in HAC pastes containing sodium sulfate.

EXPERIMENTAL

MATERIALS

The following materials were used in this study;
— High alumina cement (HAC), Ciment Fondu;

Il lavoro descritto in questo articolo è rivolto a dimostrare l'effetto di pozzolane differenti sulle reazioni di conversione e la successiva formazione di strätlingite e di idrogranato nelle paste di HAC contenenti solfato di sodio.

PARTE SPERIMENTALE

MATERIALI

In questo studio si sono usati i seguenti materiali:

- Cemento alluminoso (HAC), Cemento Fuso;
- Zeolite naturale, contenente essenzialmente clinoptilolite e gismondine;
- Silica Fume (SF);
- Cenere Volante di Classe F secondo ASTM (FA-F);
- Cenere Volante di Classe C secondo ASTM (FA-C);
- Solfato di sodio, reagente puro.

Le analisi in ossidi dell'HAC e delle pozzolane sono riportate in Tabella 1.

METODI DI PROVA E ANALISI

Saggio di resistenza a compressione: Per la misura della resistenza a compressione si è operato su malte di cemento. Il rapporto sabbia/HAC era pari a 2,75 e quello acqua/solido (HAC + pozzolana) a 0,40. La malta di cemento è stata impastata per 3 minuti per venire quindi colata in stampi cubici di lato 50,8 mm. I provini sono stati sformati dopo una maturazione a umido di 24 ore a 23°C. La resistenza a compressione a 1 giorno è stata determinata dopo sformatura. I provini, una volta sformati, sono stati collocati in acqua a 38°C. La composizione delle malte di HAC/pozzolana è riportata in Tabella 2.

Analisi per diffrazione a raggi x: In tabella 3 è riportata la composizione delle paste di HAC preparate per l'analisi diffrattometrica. I campioni di pasta di cemento sono stati preparati con un rapporto acqua/solido (HAC + Pozzolana) di 0,60. Colati in flaconi dal diametro di 25 mm, i campioni di pasta sono stati sottoposti a rotazione per 24 ore a 38°C. Dopo sformatura i campioni sono stati stagionati in acqua a 38°C. L'analisi per diffrazione a raggi x si è eseguita su campioni umidi dopo macinazione in un mortaio di agata. Il test è stato studiato per confrontare campioni paralleli preparati con le stesse modalità. Il confronto si basa sulle differenze significative tra campioni paralleli. Alcuni campioni sono stati ripetuti tre volte. L'errore relativo dell'altezza del picco (ad es. C_2ASH_8 a $d=1,07$ nm, calcolata col programma Standard Data Processing della Rigaku) era del 10%. Per gli studi a raggi X si è fatto uso di un sistema diffrattometrico Geigerflex D/Max-B della Rigaku.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Tabella 4 viene mostrato l'effetto delle differenti pozzolane sullo sviluppo di resistenza delle malte di HAC/pozzolana.

La resistenza a 1 giorno si è misurata su campioni stagionati a umido a 23°C. Provini della stessa serie sono stati quindi collocati in acqua a 38°C. La malta a base di solo HAC presentava la resistenza a compressione più alta (65 MPa) a 1 giorno. Il suo valore decresceva in modo impressionante a 34 MPa dopo 14 giorni a causa della reazione di conversione. La resistenza persisteva quindi su questo valore sino a 330 giorni. La malta contenente pozzolana e solfato di sodio presentava una resistenza a 1 giorno

— Natural zeolite, containing mainly clinoptilolite and gismondine;

- Silica fume (SF);
- ASTM class F fly ash (FA-F);
- ASTM class C fly ash (FA-C);
- Sodium sulfate, reagent grade.

The oxide analysis of HAC and pozzolanas are listed in Table 1.

TEST METHODS AND ANALYSIS

Compressive Strength Test: Cement mortars were prepared for determination of compressive strength. The sand/HAC ratio was 2.75 and the water/solid (HAC + pozzolana) ratio was 0.40. The cement mortar was mixed for 3 minutes and then cast in 50.8x50.8x50.8 mm cube moulds. The specimens were demoulded after 24 hours moist-curing at 23°C. The one-day compressive strength was determined after demoulding. Companion specimens were placed in water at 38°C after demoulding. The composition of the HAC/Pozzolana mortars is given in Table 2.

TABELLA 1/TABLE 1

COMPOSIZIONE IN OSSIDI DELL'HAC E DELLE POZZOLANE OXIDE COMPOSITIONS OF HAC AND POZZOLANAS

Composizioni in ossidi (% in peso) / Oxide Compositions (mass%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃
HAC	4.5	41.2	39.8	11.3	0.60	0.10	—
Zeolite	65.8	14.3	3.4	2.6	1.3	5.2	—
SF	95.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.1
FA-F	53.1	25.9	12.3	3.5	1.3	2.4	0.2
FA-C	37.2	20.1	23.0	6.5	5.8	1.7	1.3

TABELLA 2/TABLE 2

COMPOSIZIONE DELLE MALTE DI HAC/POZZOLANA CONTENENTI SOLFATO DI SODIO COMPOSITION OF HAC/POZZOLANA MORTARS CONTAINING SODIUM SULFATE

Campioni	Solfato di sodio (% in peso di HAC)	Pozzolana/Pozzolana Tipo	Contenuto (% in peso di HAC)
Samples	Sodium Sulfate (mass. % of HAC)	Type	Content (mass. % of HAC)
M-1	—	—	—
M-2	1.0	Zeolite	20.0
M-3	2.0	SF	20.0
M-4	2.0	FA-C	20.0
M-5	2.0	FA-F	20.0

X-ray diffraction analysis: Composition of the HAC pastes prepared for x-ray diffraction analysis is given in Table 3. The cement paste samples were prepared with a water/solid (HAC + pozzolanas) ratio = 0.60. The paste samples were cast in 25 mm diameter bottles and rotated for 24 hours at 38°C. Samples were water-cured

COMPOSIZIONI DELLE PASTE DI HAC/POZZOLANA
(IN UNITÀ ARBITRARIE DI MASSA)
COMPOSITION OF HAC/POZZOLANA PASTES
(ARBITRARY MASS UNITS)

Campioni Samples	HAC	Na ₂ SO ₄	Materiali silicei Siliceous Materials	
			Tipo Type	Contenuto Content
1	1	-	-	-
2	1	0.047	-	-
3	1	-	Zeolite	0.3
4	1	0.047	Zeolite	0.3
5	1	-	Silica fume	0.3
6	1	0.047	Silica fume	0.3
7	1	-	FA-C	0.3
8	1	0.047	FA-C	0.3
9	1	-	FA-F	0.5
10	1	0.047	FA-F	0.5

inferiore a quella della malta a base di solo HAC quando stagionata a umido a 23°C. La malta di HAC/Zeolite aveva una resistenza a compressione a 1 giorno molto più alta (62 MPa) di quella delle altre malte contenenti pozzolana. La resistenza aumentava con continuità a 72 MPa dopo 330 giorni. La malta di HAC contenente silica fume e solfato sodico presentava un valore di resistenza a compressione a 1 giorno molto basso (29 MPa). La resistenza aumentava notevolmente a 52 MPa dopo 14 giorni per superare a 28 giorni il valore di 60 MPa. La resistenza a 1 giorno della malta di HAC contenente cenere volante e solfato di sodio era più alta di quella della malta di HAC/Silica fume. La resistenza iniziale della malta con cenere volante di Classe F (FA-F) superava quella della malta contenente cenere volante di Classe C (FA-C). La resistenza a lungo termine della malta di HAC/FA-F è però significativamente più bassa di quella della malta di HAC/FA-C. La resistenza a 330 giorni della malta di HAC contenente FA-C e FA-F era rispettivamente di 72 e di 56 MPa. La diminuzione di resistenza della malta di HAC veniva impedita dall'aggiunta combinata di pozzolana e solfato di sodio. La resistenza incrementava nel tempo con continuità.

Gli spettri di diffrazione a raggi X (XRD) della pasta di HAC puro e della pasta di HAC con 4,7% di solfato di sodio per peso di cemento HAC sono riportati in Fig. 1. L'idrogranato (C₃AH₆) si formava a tutte le stagionature sia nelle paste di solo HAC che in quelle a base di HAC/solfato di sodio. Le intensità del picco dell'idrogranato nella pasta di HAC/zeolite (Fig. 2) erano più basse di quelle della pasta di solo HAC a 3 giorni (Fig. 1a), ad indicare che il solfato di sodio è in grado di inibire temporaneamente la formazione dell'idrogranato alle prime stagionature. Si sono rivelati picchi ridotti rappresentativi della strätlingite nel campione contenente solfato sodico a 3 giorni (Fig. 1b). Questi picchi sparivano dopo 28 giorni. Il solfato di sodio sembra accelerare la formazione della strätlingite a 38°C e alle prime stagionature. La ragione della scomparsa alle lunghe stagionature della strätlingite nel sistema HAC/solfato di sodio non è chiara. Il solfato di sodio da solo non è in grado di inibire la formazione di idrogranato.

In fig. 2 sono mostrati gli spettri XRD di una pasta di HAC contenente 30% di zeolite e di una pasta di HAC contenente 30% di zeolite e 4,7% di solfato di sodio per peso di HAC. Nella pasta di

at 38°C after demoulding. X-ray diffraction analysis was carried out on wet samples after grinding in an agate mortar. The test was designed for the comparison of parallel samples prepared by identical process. The comparison is based on significant differences between parallel samples. Some samples were repeated three times. The relative error of peak height (e.g. C₂ASH₈ at d=1,07 nm, calculated by Rigaku Standard Data Processing software) was 10%. A Rigaku X-ray Diffractometer System Geigerflex C/Max -B was used for x-ray studies.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of different pozzolanas on strength development of HAC/pozzolana mortars is shown in Table 4.

The one-day strength was obtained for specimens moist-cured at 23°C. Companion specimens were then placed in water at 38°C. The plain HAC mortar had the highest compressive strength (65 MPa) at one day. Its strength decreased dramatically to 34 MPa at 14 days due to the conversion reaction. The strength then remained at this level up to 330 days. The HAC mortar containing a pozzolana and sodium sulfate had a lower one-day strength than the plain HAC mortar when moist-cured at 23°C. The HAC/zeolite mortar had a much higher one-day compressive strength value (62 MPa) than the other mortars containing a pozzolana. Strength increased continuously to 72 MPa at 330 days. The HAC mortar containing silica fume and sodium sulfate had a very low one-day compressive strength value (29 MPa). The strength increased greatly to 52 MPa at 14 days and exceeded 60 MPa at 28 days. The one-day strength of the HAC mortar containing fly ash and sodium sulfate was higher than the HAC/SF mortar. The early strength of the class F fly ash (FA-F) mortar exceeded that of the class C fly ash (FA-C). The long term strength of the HAC/FA-F mortar however was significantly lower than that of the HAC/FA-C mortar. The 330-day strength of the HAC mortar containing FA-C and FA-F was 72 and 56 MPa respectively. The strength reduction of the HAC mortar was prevented by the addition of a pozzolana in combination with sodium sulfate. Strength increased continuously with age.

The x-ray diffraction (XRD) spectra of plain HAC paste and HAC paste containing 4.7% sodium sulfate by mass of HAC are shown in Fig. 1. Hydrogarnet (C₂AH₆) formed in both plain HAC and HAC/sodium sulfate pastes at all ages. The peak intensities of hydrogarnet in the HAC/zeolite paste (Fig. 2) were smaller than those in the plain HAC paste at 3 days (Fig. 1a), indicating that sodium sulfate could temporarily suppress the formation of hydrogarnet at early ages. Small peaks representing strätlingite were detected in the sample containing sodium sulfate at 3 days (Fig. 1b). These peaks

TABELLA 4/TABLE 4

RESISTENZA A COMPRESSIONE DELLE MALTE DI HAC COMPRESSIVE STRENGTH OF HAC MORTARS

Campioni Samples	1 giorno* 1 day*	14 giorni** 14 days**	28 giorni** 28 days**	150 giorni** 150 days**	330 giorni** 330 days**
M-1	65	34	36	34	34
M-2	62	65	69	72	72
M-3	29	52	62	66	69
M-4	32	37	44	67	72
M-5	39	42	44	55	56

* - Stagionato a umido a 23°C / Moist-cured at 23°C;

** - Stagionato in acqua a 38°C dopo una prima stagionatura di 24 ore ad umido a 23°C. / Water-cured at 38°C after the first 24 hours moist-curing at 23°C.

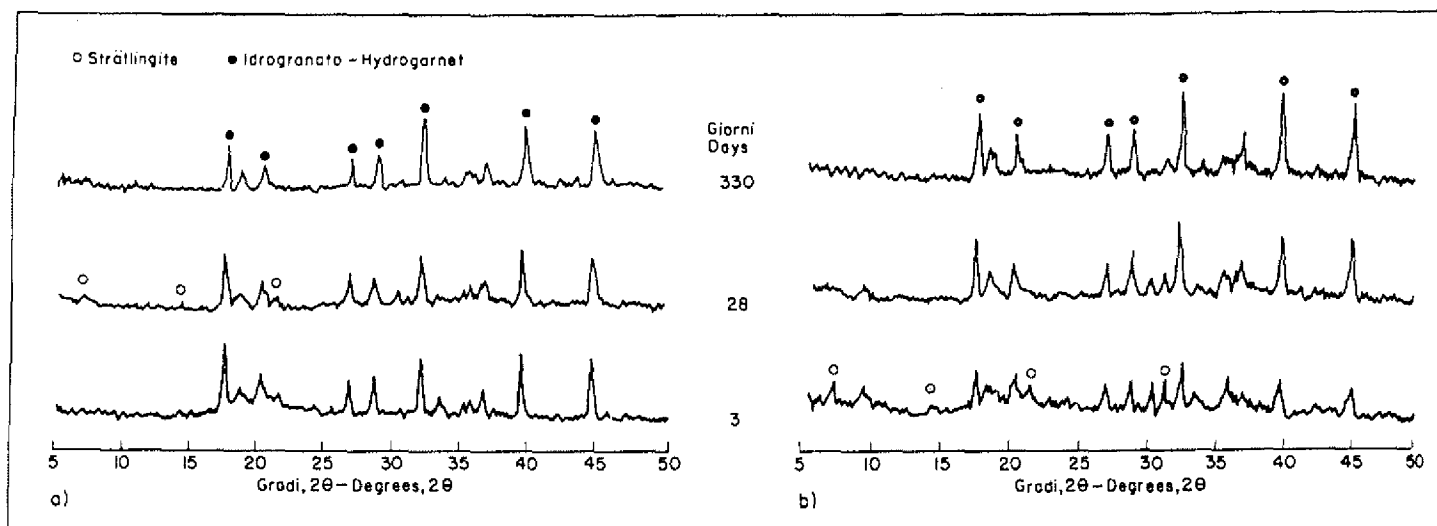


Fig. 1 - Spettri XRD di una pasta di solo HAC (a) e di una di HAC contenente solfato di sodio (b).
Fig. 1 - XRD spectra of a plain HAC paste (a) and an HAC paste containing sodium sulfate (b).

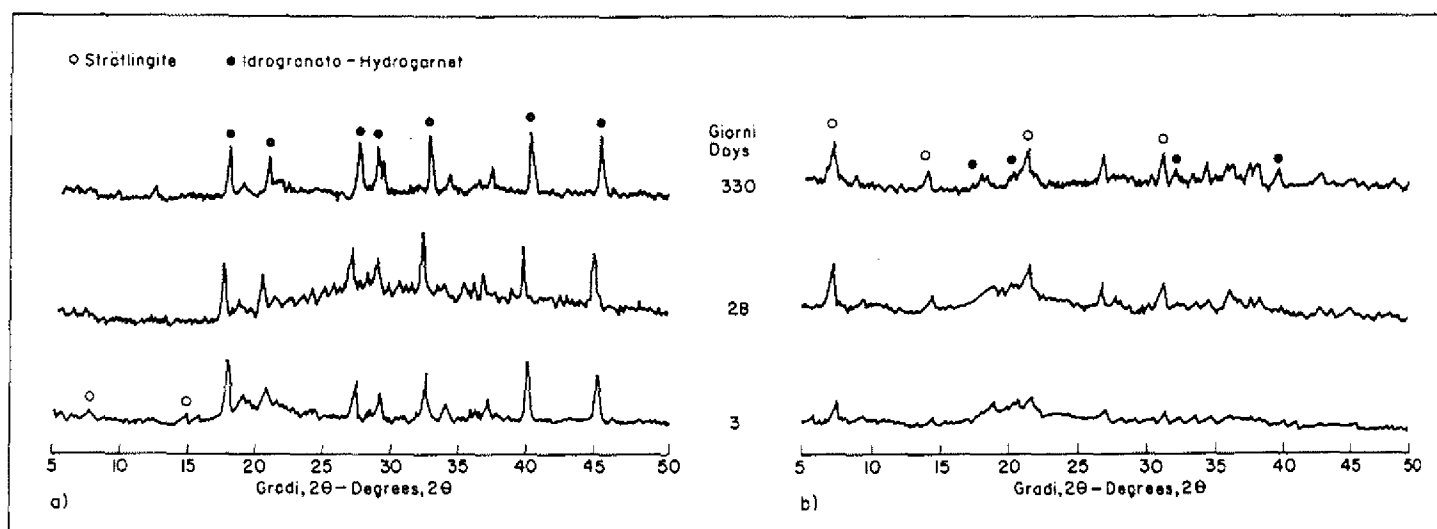


Fig. 2 - Spettri XRD di una pasta di HAC/zeolite (a) e di una di HAC/zeolite contenente solfato di sodio (b).
Fig. 2 - XRD spectra of an HAC/zeolite paste (a) and an HAC/zeolite paste containing sodium sulfate (b).

HAC/zeolite si sono registrati dopo 3 giorni picchi di idrogranato. La strätlingite è stata rivelata a tutte le scadenze. Quantità ridotte o nulle di idrogranato sono state trovate nella pasta di HAC/zeolite con solfato di sodio a 3 e a 28 giorni (Fig. 2b). A 330 giorni sono stati rivelati picchi molto piccoli di idrogranato. La strätlingite si formava con evidenza a 3 giorni; l'intensità del suo picco incrementava a 28 giorni per poi rimanere invariato.

In Fig. 3 vengono mostrati gli spettri XRD di una pasta di HAC contenente 30% di silica fume (SF) e di una contenente 30% di SF e 4,7% di solfato di sodio per peso di HAC. Si è trovato nella pasta di HAC/SF, dopo 3 giorni, un picco ben pronunciato a $d=1,07$, che rappresenta la fase C_2AH_8 (Fig. 3a). A 28 giorni si sono rivelati idrogranato e strätlingite. Nella pasta di HAC/SF contenente solfato di sodio l'idrogranato o non si formava affatto o si formava in piccole quantità (Fig. 3b). I picchi della strätlingite incrementavano nel tem-

disappeared after 28 days. Sodium sulfate appeared to accelerate strätlingite formation at 38°C and at early ages. The reason for the disappearance of strätlingite in the HAC - sodium sulfate system at later ages is not clear. Sodium sulfate alone is not able to inhibit the hydrogarnet formation.

The XRD spectra of an HAC paste containing 30% zeolite and an HAC paste containing 30% zeolite and 4.7% sodium sulfate, by mass of HAC, are shown in Fig. 2. Hydrogarnet peaks were recorded in the HAC/zeolite paste at 3 days (Fig. 2a). Strätlingite was detected at all ages. Little or no hydrogarnet was found in the HAC/zeolite paste containing sodium sulfate at 3 and 28 days (Fig. 2b). Very small hydrogarnet peaks were detected at 330 days. Strätlingite apparently formed at 3 days. Its peak intensity increased at 28 days and then remained unchanged.

The XRD spectra of an HAC paste containing 30% silica fume

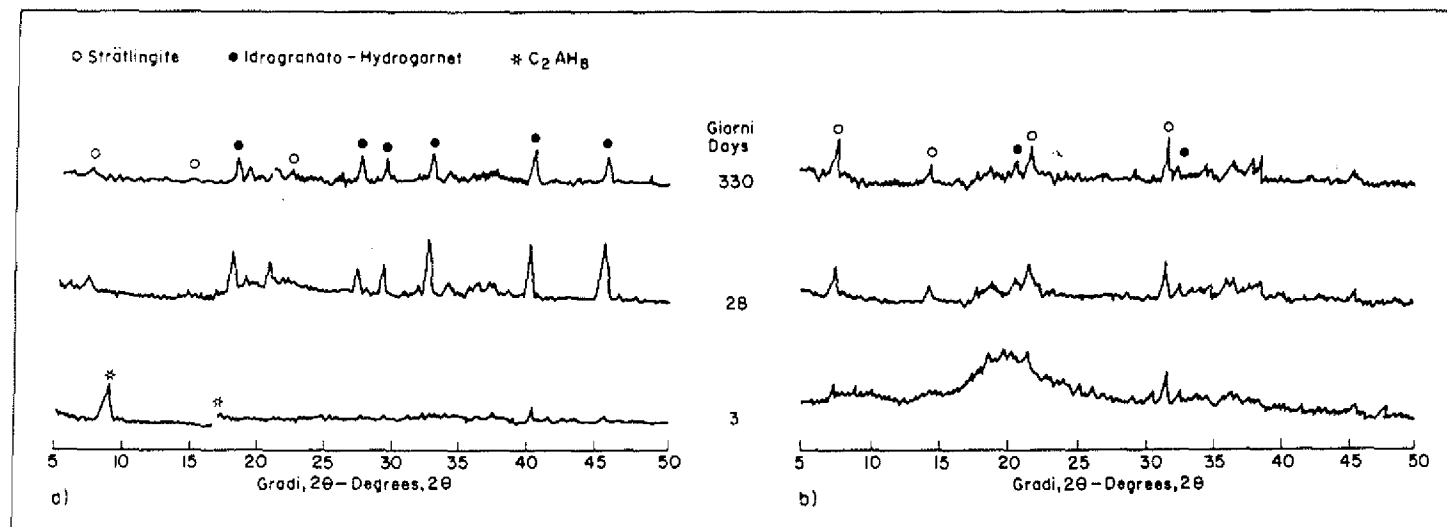


Fig. 3 - Spettri XRD di una pasta di HAC/silica fume (a) e di una di HAC/silica fume contenente solfato di sodio (b).
Fig. 3 - XRD spectra of an HAC/silica fume paste (a) and an HAC/silica fume paste containing sodium sulfate (b).

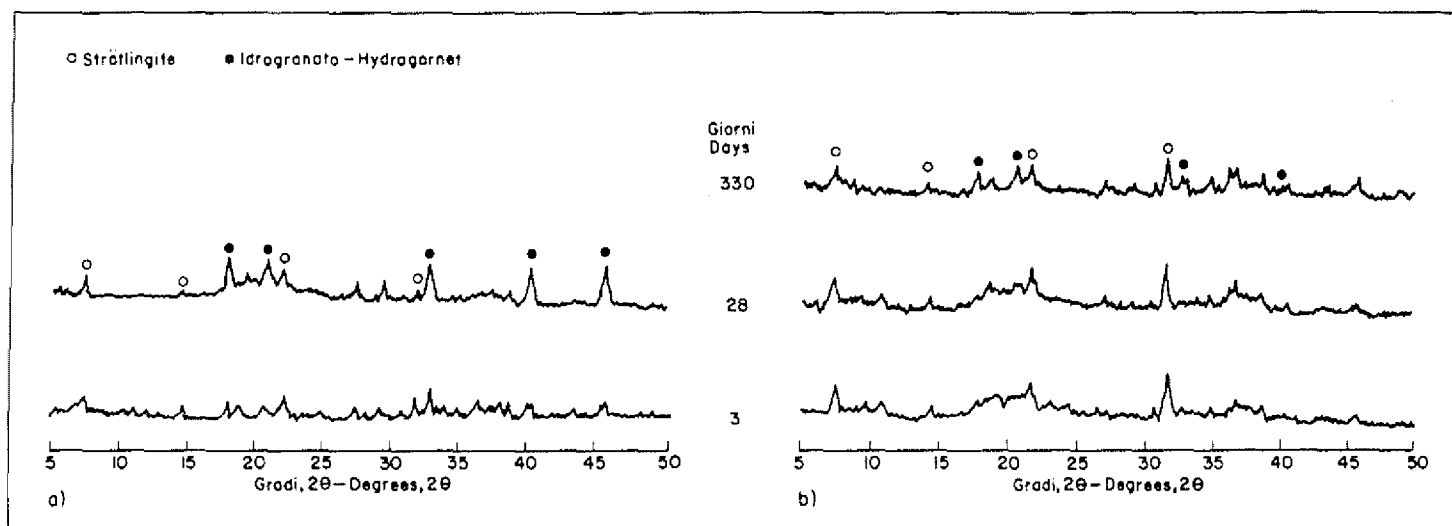


Fig. 4 - Spettri XRD di una pasta di HAC/FA-C (a) e di una di HAC/FA-C contenente solfato di sodio (b).
Fig. 4 - XRD spectra of an HAC/FA-C paste (a) and an HAC/FA-C paste containing sodium sulfate (b).

po con continuità. Nell'intorno di $2\theta = 20^\circ$ compariva dopo 3 giorni una gobba che successivamente, a 28 giorni, scompariva. Si pensa che possa rappresentare i prodotti di reazione della silica fume attivata dagli ioni sodio presenti nel sistema.

Gli spettri XRD di una pasta di HAC contenente 30% di cenere volante di Classe C (FA-C) e di una contenente oltre la cenere volante anche il 4,7% di solfato di sodio per peso di HAC, sono riportati in Fig. 4. A 3 giorni l'idrogranato inizia a formarsi nella pasta di HAC/FA-C (Fig. 4a); a 28 giorni si osservavano numerosi picchi di idrogranato. La strätlingite era rivelata alle prime stagionature nelle paste di HAC/FA-C contenenti solfato di sodio. L'idrogranato era assente o presente in piccole quantità (Fig. 4b).

Gli spettri XRD di una pasta di HAC contenente 50% di cenere volante di Classe F (FA-F) e di una contenente 50% di FA-F e 4,7% di solfato di sodio, per peso di HAC, sono mostrati in Fig. 5.

(SF) and an HAC paste containing 30% SF and 4.7% sodium sulfate, by mass of HAC, are shown in Fig. 3. A strong peak at $d=1.07$ nm was found representing the C_2AH_8 phase in the HAC/SF paste at 3 days (Fig. 3a). Hydrogarnet and strätlingite were detected at 28 days. Little or no hydrogarnet formed in the HAC/SF paste containing sodium sulfate (Fig. 3b). The strätlingite peaks increased steadily with age. A hump around $2\theta=20^\circ$ occurred at 3 days and disappeared at 28 days. It is suggested that this hump might represent the reaction products of silica fume activated by sodium ions in the system.

The XRD spectra of an HAC paste containing 30% Class C fly ash (FA-C) and an HAC paste containing 30% FA-C and 4.7% sodium sulfate, by mass of HAC, are shown in Fig. 4. Hydrogarnet begins to form in the HAC/FA-C paste at 3 days (Fig. 4a). Several hydrogarnet peaks were observed at 28 days. Strätlingite was detected at early

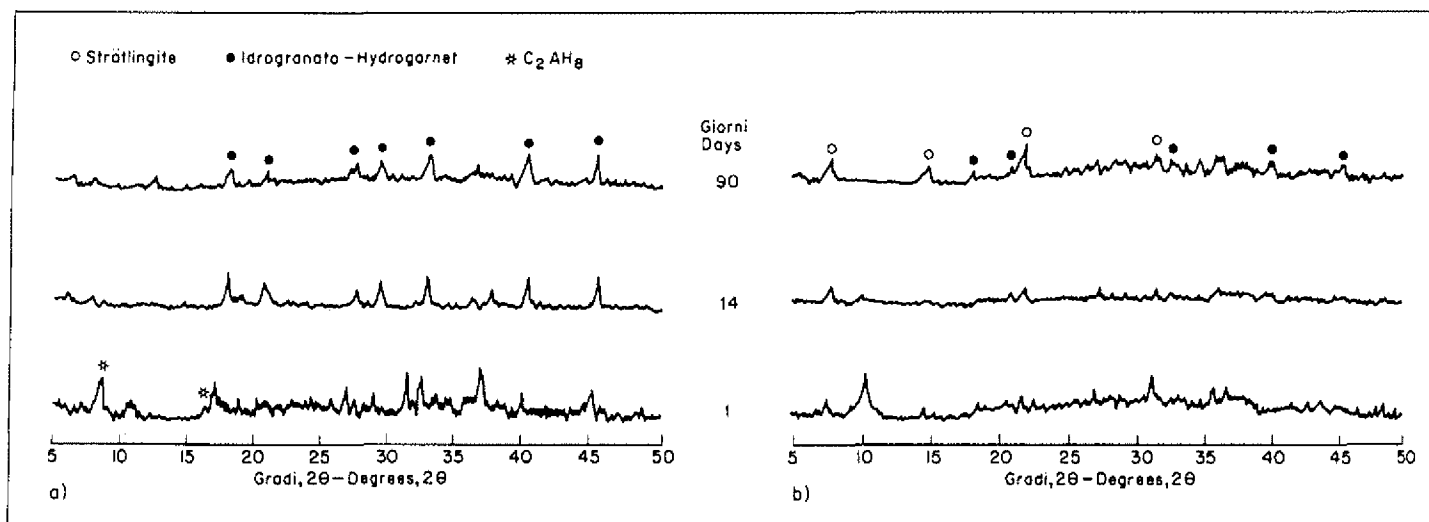


Fig. 5 - Spettri XRD di una pasta di HAC/FA-F (a) e di una di HAC/FA-F contenente solfato di sodio (b).
Fig. 5 - XRD spectra of an HAC/FA-F paste (a) and an HAC/FA-F paste containing sodium sulfate (b).

L'idrogranato veniva rivelato dopo 1 giorno nelle paste di HAC/FA-F (Fig. 5a). Nella pasta di HAC/FA-F la strätlingite o non era rivelabile oppure era presente in piccole quantità. Il C_2AH_8 presente nella pasta dopo 1 giorno scompariva dopo 14 giorni. Nelle paste di HAC/FA-F contenenti solfato di sodio, dopo 14 giorni l'idrogranato, se presente, lo era in piccole quantità (Fig. 5b). Nella pasta, a 90 giorni, comparivano picchi ridotti di idrogranato. I picchi della strätlingite rivelati dopo 1 giorno incrementavano col tempo. Viene chiaramente mostrato che la formazione di strätlingite è accelerata e quella dell'idrogranato inibita a seguito dell'aggiunta di solfato di sodio nella pasta di HAC/cenere volante.

L'idratazione dei cementi di miscela a base di cemento alluminoso e vari materiali silicei è stata approfonditamente studiata da Majumdar e al. [7] e da Bensten e al. [9]. L'uso nel cemento HAC di soli materiali silicei per prevenire con efficacia la riduzione di resistenza provocata dalla conversione richiedeva dosaggi altissimi, fino al 100% per peso di HAC. È chiaro che l'inibizione della conversione del CAH_{10} o del C_2AH_8 a C_3AH_6 viene a dipendere dalla quantità e dalla velocità di reazione della silice disciolta, rilasciata dai materiali silicei di aggiunta. È stato riportato [11] della lenta velocità di reazione della silice fume nella pasta di HAC. L'aumento dell'aggiunta di materiali silicei favorisce la formazione di strätlingite. Il sale di sodio agisce da attivatore nell'accelerare la reazione dei materiali silicei nel sistema HAC. La silice si discioglie ad anione silicato più velocemente in presenza di ioni sodio. Gli anioni silicatici reagiscono quindi con gli alluminati idrati di tipo esagonale per formare strätlingite preferenzialmente all'idrogranato. Questa reazione previene la diminuzione di resistenza. Un contenuto relativamente basso di materiali silicei può essere efficace nel prevenire la diminuzione di resistenza nei prodotti di HAC in quanto in presenza di ioni sodio si può avere una maggiore disponibilità di silicati disciolti.

CONCLUSIONI

1. La resistenza a compressione a 1 giorno di malte di cemento alluminoso (HAC) contenenti pozzolana e solfato di sodio, con un rapporto acqua/solido di 0,4, può raggiungere il valore di 60 MPa, quasi equivalente a quello delle malte di HAC non modificate.

ages. Little or no hydrogarnet was found in the HAC/FA-C paste containing sodium sulfate (Fig. 4b).

The XRD spectra of an HAC paste containing 50% Class F fly ash (FA-F) and an HAC paste containing 50% FA-F and 4.7% sodium sulfate, by mass of HAC, are shown in Fig. 5. Hydrogarnet was detected at 1 day in the HAC/FA-F paste (Fig. 5a). Little or no strätlingite was detectable in the HAC/FA-F paste. C_2AH_8 existed in the paste at 1 day and disappeared at 14 days. Little or no hydrogarnet was found in the HAC/FA-F paste containing sodium sulfate before 14 days (Fig. 5b). Small peaks of hydrogarnet appeared in the paste at 90 days. Strätlingite peaks were detected at 1 day and increased with age. It is clearly shown that strätlingite formation was accelerated and hydrogarnet inhibited, by the addition of sodium sulfate in the HAC/fly ash paste.

Hydration of high alumina cement blended with various siliceous materials has been intensively studied by Majumdar et al. [7] and Bensten et al. [9]. The use of siliceous materials alone in HAC to effectively prevent strength reduction due to conversion required very high dosages up to 100% by mass of the HAC. It is apparent that the inhibition of the conversion of CAH_{10} or C_2AH_8 to C_3AH_6 depends on the amount and rate of dissolved silica released from siliceous materials added. The slow reaction rate of silica fume in HAC paste has been reported [11]. Increase of siliceous materials addition promotes strätlingite formation. Sodium salt acts as an activator to accelerate the reaction of siliceous materials in the HAC system. Silica dissolves to silicate anions more quickly in presence of sodium ions. The silicate anions then react with the hexagonal calcium aluminate hydrates to form strätlingite in preference to hydrogarnet. This reaction prevents the strength reduction. A relatively low content of siliceous materials can be effective in preventing strength reduction in HAC products since more dissolved silicates can be supplied in presence of sodium ions.

CONCLUSIONS

1. The one-day compressive strength of high alumina cement (HAC) mortars containing a pozzolana and sodium sulfate, with water/solid ratio 0.4, can be up to 60 MPa - a value nearly equivalent to that for unmodified HAC mortars.

2. Non avviene alcuna diminuzione di resistenza nella malta di cemento alluminoso contenente pozzolana e solfato di sodio a seguito di una maturazione in acqua a 38°C per 330 giorni. La resistenza a compressione incrementa nel tempo con continuità.

3. Nelle paste di cemento alluminoso contenenti pozzolana e solfato di sodio l'idrogranato (C_2AH_6) o non è presente oppure si forma in piccole quantità dopo una stagionatura in acqua a 38°C per 330 giorni. Nelle paste viene favorita la formazione di strätlingite (C_2ASH_8).

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia per il supporto finanziario NSERC e il Network of Centers of Excellence on High Performance Concrete.

Per la fornitura dei materiali di prova si ringrazia Lafarge Calcium Aluminates, Virginia (U.S.A.), Polar Powder Technologies, Inc., Alberta (Canada) e SKW Co., Montreal (Canada).

2. No strength reduction occurs in high alumina cement mortars containing pozzolana and sodium sulfate subsequent to water-curing at 38°C for 330 days. Compressive strength increases continuously with age.

3. Little or no hydrogarnet (C_2AH_6) forms in high alumina cement pastes containing pozzolanas and sodium sulfate after water-curing at 38°C for 330 days. Strätlingite (C_2ASH_8) formation is promoted in the pastes.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support from NSERC and the Network of Centers of Excellence on High Performance Concrete is gratefully acknowledged.

Supply of test materials from Lafarge Calcium Aluminates, Virginia (U.S.A.), Polar Powder Technologies, Inc., Alberta (Canada) and SKW Co., Montreal (Canada) is gratefully acknowledged.

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- [1] MIDGLEY H.G., RAO P.B., *Formation of strätlingite, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, in relation to the hydration of high alumina cement*, Cement and Concrete Research, 8, 169-172, (1978).
- [2] MIDGLEY, H.G., *The relationship between cement clinker composition and strength recovery of hydrating high-alumina cement during conversion*, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem., Vol. 3, V/68-V/70, Paris, France, (1980).
- [3] TAYLOR H.F.W., *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London, UK, Vol. 2, p. 14, (1964).
- [4] TAYLOR H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, London, UK, p. 317, (1990).
- [5] LEA F.M., DESCH C.H., *The Chemistry of Cement and Concrete*, Second Edition, Edward Arnold (Publishers) Ltd., pp. 431-437 (1956).
- [6] RAO P.B., VISWANATHAN V.N., *Chemistry of arresting strength retrogression in structural high-alumina cements*, Proc. 7th. Int. Congr. Chem. Cem., Vol. 3, V/51-V/56, Paris, France, (1980).
- [7] MAJUMDAR A.J., SINGH B., *Properties of some blended high-alumina cements*, Cem. Concr. Res., Vol. 22, pp. 1101-1114 (1992).
- [8] BENSTEN S., *pH in calcium aluminate cement with varying microsilica content*, Institutt for silicaog høytemperaturkjemi. Norges Tekniske Høyskole, (1984).
- [9] BENSTEN S., SELTVEIT A., *Effect of microsilica on conversion of high alumina cement*, Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall, London, UK, pp. 294-319, (1990).
- [10] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Study of hydration mechanisms*

- in the high alumina cement - silica/sodium silicate system, Cem. Concr. Res., vol. 26, pp. 799-804 (1994).
- [11] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Strätlingite formation in high alumina cement - silica fume systems: significance of sodium ions*, Cem. Concr. Res., vol. 25, pp. 1311-1319 (1995).
 - [12] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Mechanisms of strätlingite formation in high alumina cement - siliceous material system*, Proc. 2nd CANMET/ACI Intl. Sym., Las Vegas, USA, June 11-14, ACI, SP-154, 461-471 (1995).
 - [13] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Strätlingite formation in high alumina cement - zeolite systems*, Adv. in Cem. Res., vol. 7, pp. 171-178 (1995).
 - [14] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Zeolite-based additives for high alumina cement products*, J. Adv. Cem. Based Materials, vol. 3, pp. 37-42 (1996).
 - [15] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Effect of different inorganic salts/alkali on conversion-prevention in high alumina cement product*, J. Adv. Cem. Based Matls, vol. 4, pp. 43-47 (1996).
 - [16] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Effect of different zeolites on conversion prevention in high alumina cement products*, Submitted to ACI Matls. J., (1995).
 - [17] DING J., FU Y., BEAUDOIN J.J., *Conversion-preventing additive for high alumina cement products*. U.S. Patent Application, (1995).