

## Influence de tensioactifs sur l'hydratation du ciment à l'interface béton/coffrage

Eléonore Gueit<sup>a</sup>, Evelyne Darque-Ceretti<sup>a</sup>, Patrick Tintillier<sup>b</sup>, Matthieu Horgnies<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mines PARISTech, CEMEF – Centre de mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, BP 207 1 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis cedex, France, [eleonore.gueit@mines-paristech.fr](mailto:eleonore.gueit@mines-paristech.fr); [evelyne.darque-ceretti@mines-paristech.fr](mailto:evelyne.darque-ceretti@mines-paristech.fr)

<sup>b</sup> Lafarge Centre de Recherche, 95 rue du Montmurier, BP15, 38291 St Quentin Fallavier, France, [patrick.tintillier@pole-technologique.lafarge.com](mailto:patrick.tintillier@pole-technologique.lafarge.com), [matthieu.horgnies@pole-technologique.lafarge.com](mailto:matthieu.horgnies@pole-technologique.lafarge.com)

---

### RESUME:

La microstructure des principaux hydrates du ciment dans les premiers microns de la surface du béton affecte les propriétés de surface telles que porosité, dureté, résistance aux taches, etc. En particulier, des variations dans la quantité et la taille des cristaux d'hydroxyde de calcium peuvent faire apparaître des propriétés de surface intéressantes. Malgré cela, les paramètres et les mécanismes qui gouvernent la croissance de la Portlandite ne sont pas encore bien connus. Cette étude s'intéresse à l'utilisation de solutions composées d'eau et de tensioactifs non ioniques à l'interface béton/coffrage. Dans certains cas, la présence d'un tensioactif favorise la nucléation et la croissance de Portlandite en surface du béton. La quantité de Portlandite, mesurée par analyse d'image, semble augmenter avec l'hydrophobie du tensioactif utilisé. Des observations MEB montrent que les cristaux induits par les tensioactifs présentent une structure atypique composée de fines couches superposées. Enfin, des essais de calorimétrie montrent que les tensioactifs ne modifient pas la cinétique d'hydratation du ciment.

**MOTS-CLES :** Béton, surface, microstructure, porosité

---

### 1. Introduction

L'hydroxyde de calcium (noté CH), aussi appelé Portlandite, est l'un des principaux composés formés lors de l'hydratation du ciment Portland. La Portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales micrométriques (figure 1), mais les caractéristiques de ces plaquettes (leurs nombre, taille, forme, orientation, distribution spatiale) peuvent être radicalement modifiées par les conditions de cristallisation (composition et pH des phases environnantes, espace disponible, support de germination, etc.). Dans le béton, des variations dans la microstructure des cristaux de Portlandite ont des répercussions notables sur les propriétés finales du matériau, par exemple sur ses propriétés mécaniques ou sa durabilité. [1]

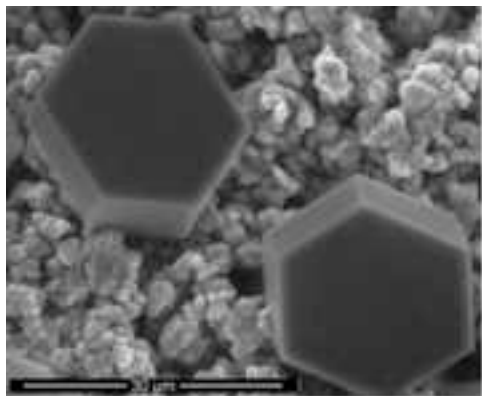


Figure 1 : Cristaux de Portlandite observés au Microscopie Electronique à Balayage après hydratation de silicate tricalcique (C3S)

Malgré l'intérêt potentiel de parvenir à contrôler la microstructure de la Portlandite dans le béton, peu d'études ont été consacrées au sujet, et les paramètres qui gouvernent la croissance de Portlandite sont encore mal connus. Par exemple, les différences de morphologies entre la Portlandite issue de l'hydratation de silicate tricalcique  $C_3S$  (grosses grappes de petits cristaux) et la Portlandite issue de l'hydratation du ciment Portland (fines plaquettes aux formes irrégulières bien dispersées dans le matériau) ne sont pas clairement expliquées pour l'instant. Pour Kjellsen [2], ces différences seraient dues à des pH différents dans la phase alite (le  $C_3S$  non pur utilisé dans le ciment Portland) et le  $C_3S$  pur. Pour Gallucci [3], le gypse présent dans le ciment serait un promoteur de nucléation pour la Portlandite, et les interactions gypse/alumine seraient responsables de la morphologie atypique des cristaux de CH dans le béton.

Cette étude s'intéresse à la formation de Portlandite à l'interface béton/coffrage. La microstructure des cristaux de CH dans les premiers microns de la surface du béton peut modifier les propriétés de surface telles que perméabilité, porosité, rugosité, dureté, résistance aux taches, etc.

Certaines configurations de coffrage peuvent favoriser la formation de Portlandite en surface du béton. Par exemple, Martin [4] a montré que l'utilisation d'un coffrage très lisse en verre ou en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) induit la formation d'un film d'eau à l'interface béton/coffrage, qui provoque une croissance massive de cristaux de Portlandite en surface du béton. Les cristaux obtenus par Martin ont des morphologies et des tailles similaires à ceux observés dans un volume d'un béton standard.

Cette étude montre qu'il est possible de faire croître en surface du béton une quantité importante de cristaux de Portlandite présentant des morphologies et des tailles atypiques, en introduisant à l'interface béton/coffrage certains types de tensioactifs non ioniques. L'influence de différents tensioactifs sur la quantité, la taille et l'orientation des cristaux est évaluée par analyse d'image. L'impact des tensioactifs utilisés sur la cinétique d'hydratation du ciment est estimé par calorimétrie.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1 Fabrication des échantillons de béton

Les échantillons de béton ont été préparés avec un mélange pour béton haute performance composé de 30% de ciment Portland blanc (CEM 1 52.5 PMES de Lafarge, Le Teil – France), 10% de filler calcaire (DURCAL), 7% de fumées de silice (MST), 44,5% de sables (0-4 mm) et 1,5% d'additifs. L'eau a été introduite avec un ratio eau/ciment de 0,26. Le mortier obtenu a ensuite été gâché dans des moules rectangulaires en PVC (12 x 15 x 1 cm) sur lesquels ont été préalablement appliqués 15 grammes par  $cm^2$  des différentes solutions de tensioactifs testées (figure 2). Les plaques de béton ont été décoffrées après 20 heures et stockées pendant au moins 7 jours dans une atmosphère ambiante (25°C, 50% d'humidité relative).



Figure 2 : Représentation schématique du procédé de coffrage

### 2.2 Solutions de tensioactifs

15 solutions différentes ont été appliquées sur les coffrages, chacune d'entre elle étant composée d'un mélange eau / tensioactif non ionique dans différentes proportions. Tous les tensioactifs testés sont des alcools gras éthoxylés, avec différentes longueurs de chaîne grasse et différents degrés d'éthoxylation.

Le tableau 1 résume la composition des 15 solutions testées. La colonne 2 fournit la balance hydrophile-lipophile (HLB), c'est-à-dire le degré d'hydrophilie des tensioactifs, telle que définie par Griffin [5] :  $HLB = 20 M_h/M$ , où  $M_h$  est la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule et  $M$  la masse moléculaire de la molécule entière. Plus le HLB est élevé, plus le tensioactif concerné est hydrophile.

Tableau 1: Composition des 15 solutions appliquées à l'interface coffrage/béton

| Tensioactif | HLB  | Eau (%) | Tensioactif (%) | Nom de l'échantillon |
|-------------|------|---------|-----------------|----------------------|
| aucun       | -    | 100%    | -               | Référence            |
| A           | 8.0  | 90%     | 10%             | A <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | A <sub>20</sub>      |
| B           | 9.2  | 90%     | 10%             | B <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | B <sub>20</sub>      |
| C           | 10.5 | 90%     | 10%             | C <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | C <sub>20</sub>      |
| D           | 10.5 | 90%     | 10%             | D <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | D <sub>20</sub>      |
| E           | 13.8 | 90%     | 10%             | E <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | E <sub>20</sub>      |
| F           | 14.5 | 90%     | 10%             | F <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | F <sub>20</sub>      |
| G           | 15.9 | 90%     | 10%             | G <sub>10</sub>      |
|             |      | 80%     | 20%             | G <sub>20</sub>      |

### 2.3 Méthodes

Les échantillons de béton ont été découpés en cube de 1 cm de côté.

Une partie de ces cubes ont été recouverts de carbone et observés en électrons secondaires dans un Microscope Electronique à Balayage FEG Quanta 400 de la société FEI. La tension d'accélération utilisée était de 15kV et l'intensité du courant de 1mA.

La surface des cubes restants a été colorée avec un feutre noire afin d'augmenter le contraste entre les cristaux de Portlandite et la pâte de ciment, puis photographiée sous une loupe binoculaire. Les images obtenues ont ensuite été traitées et analysées à l'aide du logiciel ImageJ.

La cinétique d'hydratation du ciment en présence des différents tensioactifs a été évaluée par calorimétrie à l'aide d'un calorimètre isotherme TAM air. Huit mesures ont été réalisées : la première sur un mélange 10g ciment – 5g d'eau, les suivantes sur des mélanges 10g ciment – 5g eau – 1g tensioactif. Dans tous les cas, le ratio eau sur ciment de l'échantillon était égal à 0,5 afin de pouvoir comparer les résultats de façon pertinente.

## 3. Résultats

### 3.1 Observations au Microscope Electronique à Balayage

Les figures 3a et 3b montrent la surface de l'échantillon de référence observé en électrons secondaires. A ces grossissements, aucune structure notable n'est visible : la surface est constituée d'une masse homogène de pâte de ciment percée de pores ouverts (les rayures visibles sur la figure 3a sont dues à des irrégularités de la surface du coffrage). A des grossissements plus élevés les particules de sable et les fumées de silice sont parfois détectables, mais aucun cristal de Portlandite n'apparaît en surface.

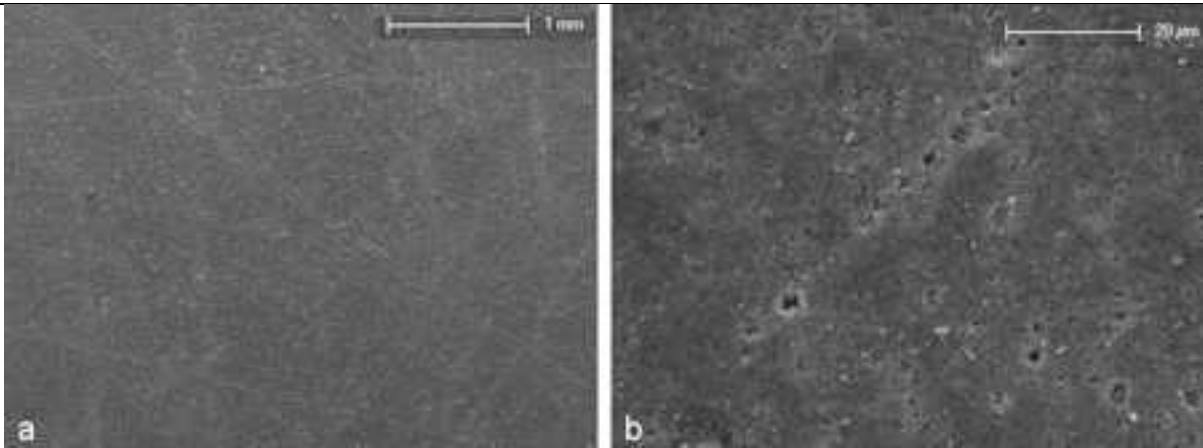


Figure 3 : Surface de l'échantillon de référence observé au MEB en électrons secondaires

La figure 4 montre la surface de l'échantillon D<sub>10</sub> dans les mêmes conditions d'observation que pour la figure 3a. La surface du béton après décoffrage est partiellement couverte de taches sombres, identifiées grâce à leur forme hexagonale caractéristique et grâce aux analyses EDS (figure 5) comme étant des cristaux de Portlandite.

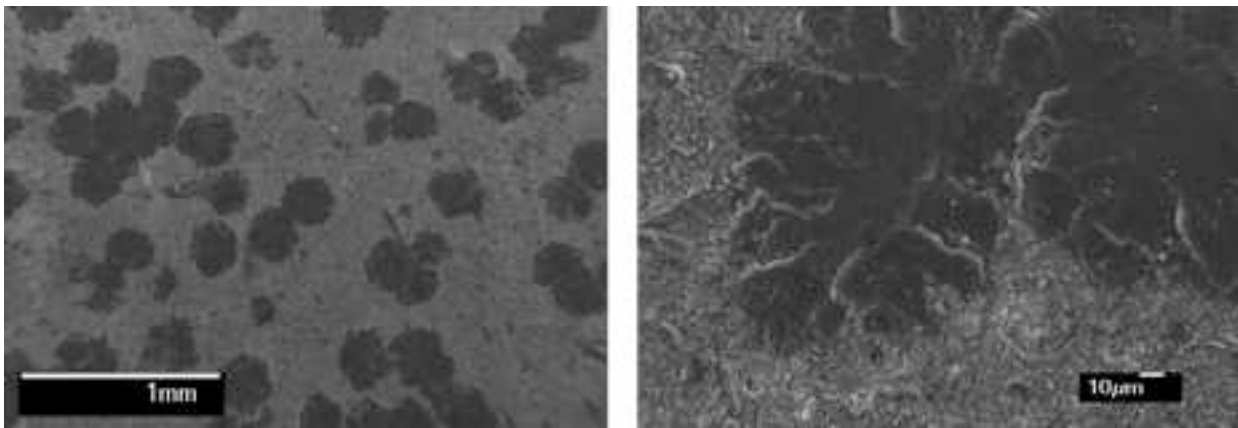


Figure 4 : Surface de l'échantillon D<sub>10</sub> observé au MEB en électrons secondaires

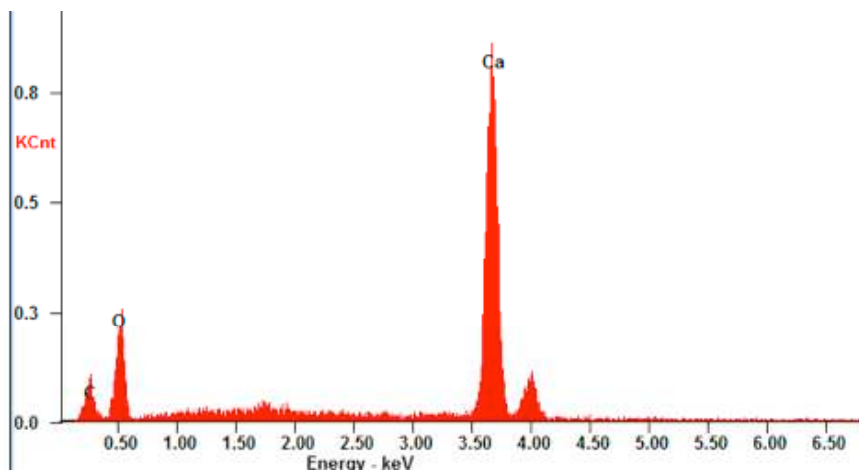


Figure 5 : Analyse EDS d'une zone sombre de l'échantillon D<sub>10</sub>

Des observations similaires ont été faites pour tous les autres échantillons, à l'exception des échantillons E<sub>10</sub>, F<sub>10</sub> et G<sub>10</sub>.

Bien qu'à première vue les cristaux de CH observés semblent présenter des structures très différentes, les observations MEB à des grossissements plus élevés révèlent que tous les cristaux sont organisés de la même façon, mais orientés différemment. Les cristaux sont composés de feuillets de quelques micromètres d'épaisseur qui semblent croître depuis un point central commun – probablement le point de germination. Dans certains cas, ces feuillets sont rigoureusement perpendiculaires à la surface du béton (figure 6) et

seule leur tranche, qui affleure en surface, est visible. Ils apparaissent donc sous la forme de « nœuds papillons ». Dans d'autres cas, les feuillettes sont rigoureusement parallèles à la surface (figure 7a). Ils s'épanouissent autour du point central à la manière de pétales de fleurs, allant parfois jusqu'à former un hexagone parfait autour du point de nucléation.

Dans la plupart des cas observés, les cristaux adoptent une orientation intermédiaire et pénètrent la surface avec des angles variés (figure 7b). C'est la raison pour laquelle, observés depuis la surface, ils semblent présenter une large gamme de formes et de tailles.

Les tensioactifs A, B et C induisent plutôt une orientation des cristaux parallèle à la surface, alors que les tensioactifs D à G induisent plutôt une orientation perpendiculaire. Les orientations intermédiaires sont observées sur tous les échantillons.

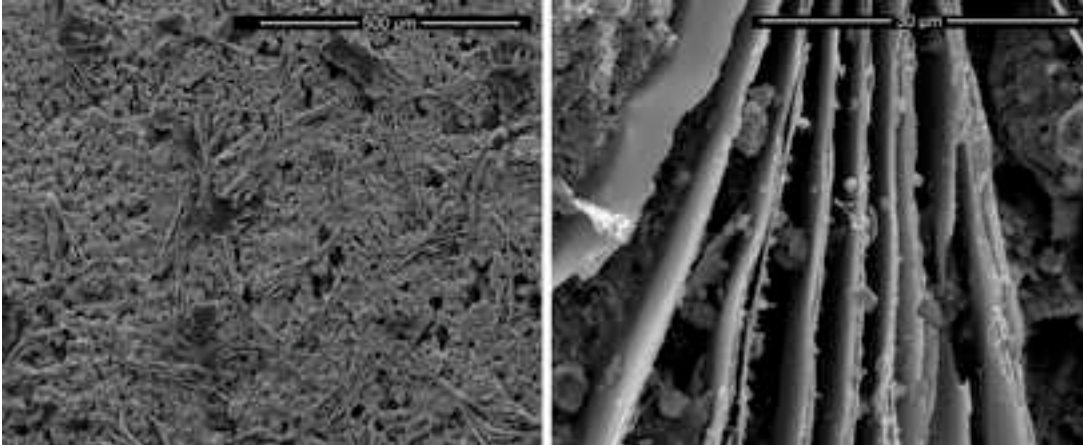


Figure 6 : Surface de l'échantillon D<sub>20</sub> observée au MEB en électrons secondaires. Les cristaux de CH sont perpendiculaires à la surface.

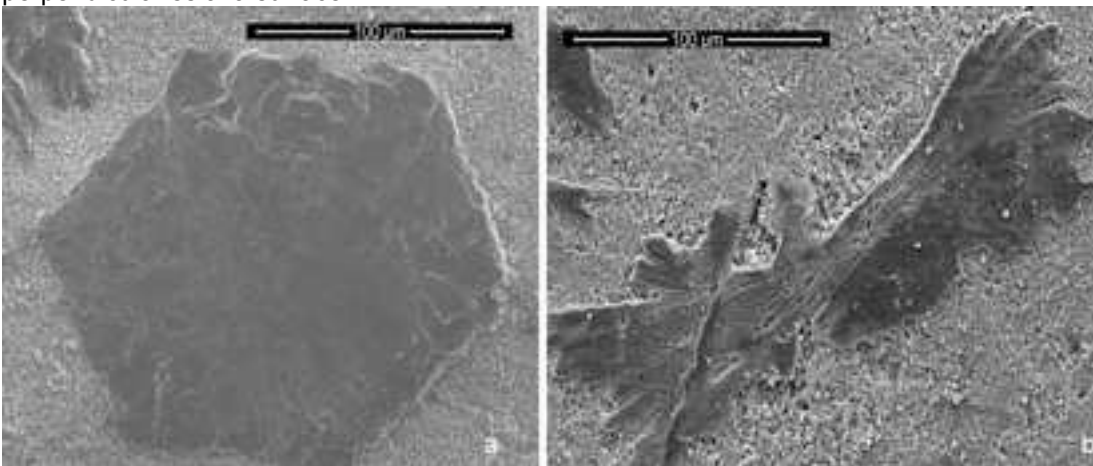


Figure 7 : Observations MEB en électrons secondaires de (a) l'échantillon B<sub>10</sub> (b) l'échantillon D<sub>20</sub>

### 3.2 Quantification des cristaux de CH par analyse d'image

L'influence des différentes solutions de tensioactifs sur la quantité et la taille des cristaux de CH a été évaluée par analyse d'image. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Quantité et taille des cristaux de CH mesurées à la surface des échantillons.  $\sigma$  est l'écart-type des mesures.

| Echantillon     | HLB  | Nombre de cristaux de CH/mm <sup>2</sup> | Diamètre de Ferret moyen (μm) |
|-----------------|------|--|-------------------------------|
| Référence       | -    | 0  | -                             |
| A <sub>10</sub> | 8,0  | Couche continue de CH                    | Couche continue de CH         |
| B <sub>10</sub> | 9,2  | 2,1<br>$\sigma = 0,04$                   | 360<br>$\sigma = 140$         |
| C <sub>10</sub> | 10,5 | 1,3<br>$\sigma = 0,13$                   | 308<br>$\sigma = 90$          |
| D <sub>10</sub> | 10,5 | 0,85<br>$\sigma = 0,18$                  | 386<br>$\sigma = 170$         |
| E <sub>10</sub> | 13,8 | 0  | -                             |
| F <sub>10</sub> | 14,5 | 0  | -                             |

|                 |      |                       |                 |                       |               |
|-----------------|------|-----------------------|-----------------|-----------------------|---------------|
| G <sub>10</sub> | 15,9 | 0                     |                 | -                     |               |
| A <sub>20</sub> | 8,0  | Couche continue de CH |                 | Couche continue de CH |               |
| B <sub>20</sub> | 9,2  | 2,2                   | $\sigma = 1,9$  | 214                   | $\sigma = 69$ |
| C <sub>20</sub> | 10,5 | Trop rugueux          |                 | -                     |               |
| D <sub>20</sub> | 10,5 | 3,39                  | $\sigma = 1,2$  | 182                   | $\sigma = 52$ |
| E <sub>20</sub> | 13,8 | 1,1                   | $\sigma = 0,2$  | 247                   | $\sigma = 83$ |
| F <sub>20</sub> | 14,5 | 0,4                   | $\sigma = 0,22$ | 231                   | $\sigma = 53$ |
| G <sub>20</sub> | 15,9 | 0,6                   | $\sigma = 0,09$ | 232                   | $\sigma = 55$ |

Tous les échantillons ont été colorés avec un feutre noir afin d'augmenter le contraste entre la pâte de ciment et les cristaux de Portlandite puis photographiés sous une loupe binoculaire. En raison de l'hétérogénéité du matériau, le seuillage seul n'était pas suffisant pour isoler la Portlandite du reste de la surface. Pour pallier ce problème, seuls les cristaux de plus de 0,1 mm<sup>2</sup> ont été comptés et mesurés. En conséquence, la quantité de Portlandite est sans doute légèrement sous-estimée, puisque les plus petits cristaux n'ont pas été retenus.

La taille des cristaux a été mesurée en utilisant comme paramètre le diamètre de Ferret, c'est-à-dire la moyenne de plusieurs longueurs entre deux tangentes aux côtés opposés d'une particule. Etant donné la variété des orientations des cristaux, ce paramètre ne représente pas la même longueur pour toutes les particules, mais il permet d'obtenir des ordres grandeurs pertinents qui permettent de comparer les différents systèmes.

Dans le cas des échantillons A<sub>10</sub> et A<sub>20</sub>, les cristaux de Portlandite se superposent et forment une couche continue de CH en surface. La frontière entre deux cristaux n'étant pas distinguable, le comptage des cristaux n'a pas pu être effectué pour ces échantillons (figure 8).

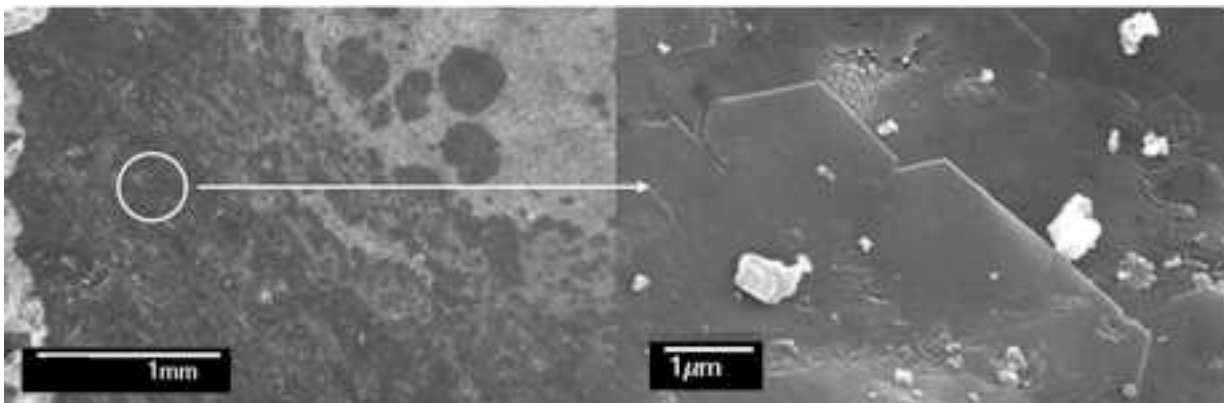


Figure 8 : Surface de l'échantillon A20 observé au MEB en électrons secondaires

### 3.3 Influence des tensioactifs sur la cinétique d'hydratation du ciment

Les courbes présentée figure 9 représentent le flux de chaleur cumulé dégagé par le processus d'hydratation du ciment au cours du temps. Ce flux cumulé est directement proportionnel au degré d'avancement de la réaction d'hydratation.

La courbe épaisse correspond à une hydratation en présence d'eau seulement, les courbes fines correspondent à une hydratation en présence d'eau et de différents tensioactifs. Le degré d'avancement de l'hydratation au bout de 45 heures n'est pas tout à fait le même pour tous les systèmes, mais il n'y a pas de décalage significatif dans le temps entre les différentes courbes. Ceci signifie que l'hydratation se déroule à la même vitesse pour tous les systèmes et que les différents tensioactifs testés ne jouent pas de rôle accélérateur ou retardateur dans le processus d'hydratation.

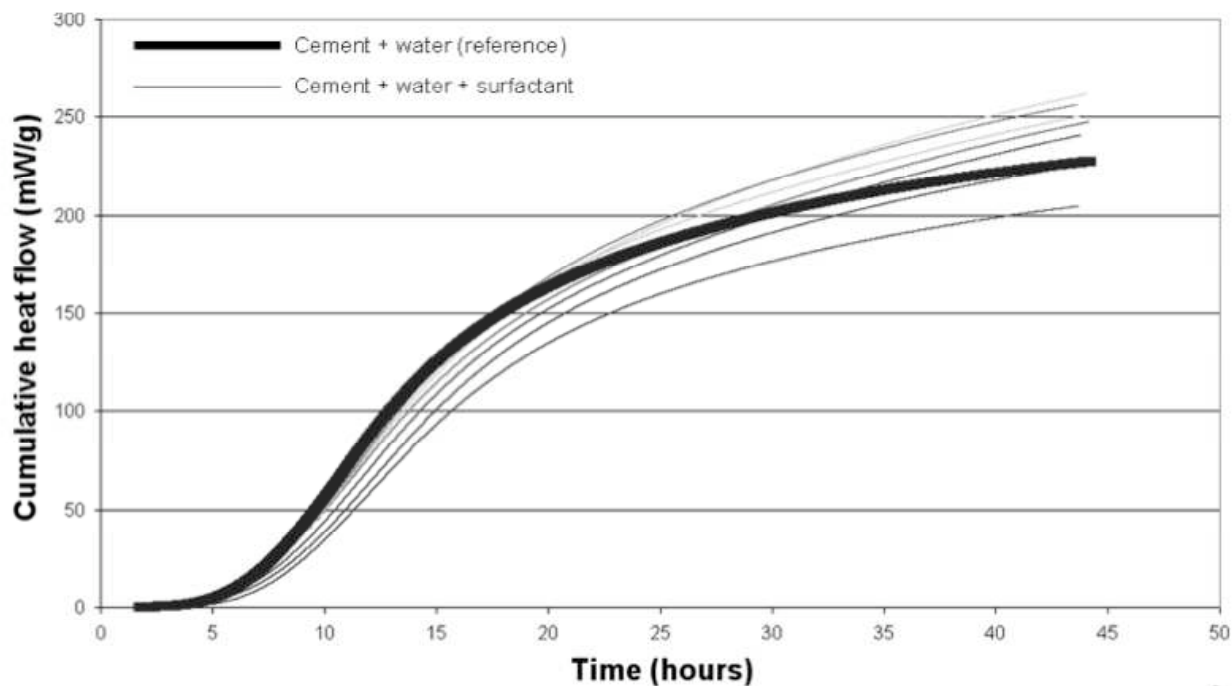


Figure 9 : Degré d'avancement de la réaction d'hydratation en fonction du temps pour différents mélanges

#### 4. Discussion

##### 4.1 Influence des tensioactifs sur la germination/croissance de la Portlandite

Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent clairement que la présence de certains tensioactifs à l'interface béton/coffrage favorise aussi bien la nucléation que la croissance de Portlandite. Avec de l'eau pure à l'interface béton/coffrage, aucun cristal de Portlandite n'est visible à la surface des échantillons de béton, alors qu'avec un mélange eau/tensioactifs on trouve jusqu'à 3,39 cristaux par millimètre carré. De plus, la taille moyenne des cristaux (entre 200 et 300 micromètres) est bien supérieure à la taille moyenne des cristaux usuellement observés dans la masse du béton (typiquement 50 à 100 micromètres [3]).

La quantité de Portlandite semble augmenter avec l'hydrophobie du tensioactif. A quantité égale, le tensioactif le plus hydrophobe entraîne la formation de grandes couches continues de Portlandite, alors que le tensioactif le plus hydrophile n'induit aucune nucléation.

Il est probable qu'une quantité minimale de tensioactif soit nécessaire à la nucléation de la Portlandite. Avec les tensioactifs les plus hydrophiles, aucun cristal de Portlandite n'est observé à 10% de tensioactifs, mais beaucoup de cristaux sont visibles à 20%. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour confirmer et affiner cette hypothèse.

La nature aqueuse des solutions placées à l'interface béton/coffrage peut expliquer partiellement l'action des tensioactifs sur la nucléation de la Portlandite. Contrairement à des systèmes hydrophobe telles que les huiles utilisées comme agents décoffrants, les solutions aqueuses utilisées dans cette étude permettent la création d'un film d'eau à l'interface béton/coffrage, dans lequel les cristaux de Portlandite ont davantage de réactifs et d'espace disponible pour croître que dans le volume du béton. Cette explication n'est néanmoins pas suffisante : les résultats montrent que la présence d'eau seule n'induit pas de nucléation particulière.

Un éventuel rôle accélérateur des tensioactifs sur l'hydratation de surface ne peut pas être invoqué ici. Les résultats des essais de calorimétrie (figure 9) montrent clairement que la cinétique d'hydratation du ciment n'est pas modifiée par la présence des tensioactifs dans l'eau de gâchage.

Gallucci [3] propose plusieurs hypothèses pour expliquer les effets du gypse sur la nucléation de la Portlandite. D'abord, la dissolution du gypse libérerait des ions calcium qui seraient alors disponibles pour former des cristaux de CH. Ensuite, les ions susceptibles d'empoisonner les noyaux de Portlandite seraient éliminés par la présence du gypse, et les noyaux de CH pourraient alors se développer librement. Aucune de ces hypothèses n'est applicable aux interactions tensioactif/Portlandite.

Une explication possible est que la solubilité de la Portlandite est plus faible dans une mélange eau/tensioactifs que dans de l'eau pure : lorsqu'un noyau de CH est formé, il ne serait alors pas immédiatement re-dissout comme dans de l'eau pure. Karutyunyan [6] décrit l'existence d'un diamètre critique pour les noyaux de Portlandite. Si un noyau atteint ce diamètre, il peut alors se développer et former un cristal. S'il n'atteint pas ce diamètre critique, il est re-dissout. Or ce diamètre critique est directement proportionnel à l'énergie interfaciale noyau/solution environnante. L'introduction d'un tensioactif dans l'eau diminue probablement cette énergie interfaciale, et diminue du même coup la taille limite que les noyaux doivent atteindre pour être stable. Davantage de noyaux atteignent ainsi le diamètre critique et se développent en cristaux.

#### 4.2 Influence des tensioactifs sur la microstructure des cristaux de Portlandite

Tous les cristaux observés dans cette étude sont composés de grands feuillets de quelques microns d'épaisseur, ce qui n'est pas la morphologie « classique » d'un cristal de Portlandite (figure 1).

Le manque d'espace disponible autour des cristaux pourrait expliquer leur forme très allongée. Coincés soit entre le coffrage et le béton, soit entre les composés du béton, les cristaux ne peuvent pousser que dans une direction. Cette hypothèse est proposée par Diamond [7] pour justifier la finesse de la Portlandite dans le béton par rapport à la Portlandite issue de  $C_3S$  purs, mais rejetée par Gallucci [3] qui observe des cristaux très fins dans les premiers moments de l'hydratation, alors qu'ils ont pourtant encore la place de se développer. Par ailleurs, les cristaux observés par Martin [4] à la surface de béton coffré dans des moules en verre présentent des morphologies tout à fait classiques, alors qu'ils ont poussé dans un espace limité.

Dans une étude de l'influence de polymères solubles dans l'eau sur l'hydratation du ciment, Knapen [8] a montré la présence dans la masse du béton de fins cristaux de Portlandite très similaires à ceux observés ici. Selon Knapen, la solidité des feuillets de Portlandite est garantie par la présence de ponts de polymères entre les feuillets qui rigidifient leur structure. Malheureusement Knapen ne fournit pas d'hypothèses sur la raison de la croissance en feuillets de la Portlandite en présence de polymères.

Il se peut que les tensioactifs inhibent la croissance des faces hexagonales, forçant les cristaux à pousser dans une direction préférentielle. Cette inhibition peut être due à des phénomènes d'adsorption du tensioactif à la surface des cristaux, ou bien à une structuration du tensioactif sous forme de feuillets plutôt que sous forme miscellaire. Un noyau qui se forme entre deux feuillets de tensioactifs ne peut se développer que dans la direction où l'eau est disponible.

### 5. Conclusions

Quatorze solutions aqueuses constituées d'eau et de tensioactifs non ioniques (à hauteur de 10 ou 20%) ont été utilisées comme agent décoffrant pour le béton. Toutes les solutions contenant 20% de tensioactif induisent une croissance inhabituelle de cristaux de Portlandite en surface du béton, la quantité de cristaux observée étant plus élevée pour les tensioactifs les plus hydrophobes.

Les cristaux de Portlandite induits par les tensioactifs présentent une microstructure composée de fines couches superposées, parfois perpendiculaires à la surface (pour les tensioactifs les plus hydrophiles), parfois parallèles à la surface (pour les tensioactifs les plus hydrophobes), parfois présentant des orientations intermédiaires.

Cette croissance de Portlandite n'est pas due à des modifications de la cinétique d'hydratation par les tensioactifs. En revanche, il est probable que les tensioactifs modifient la solubilité et la stabilité de la Portlandite, de telle sorte qu'un noyau qui se forme a plus de chance d'évoluer vers un cristal que d'être immédiatement re-dissout. Par ailleurs, il se peut que les tensioactifs empoisonnent la croissance des faces hexagonales en bloquant l'accès de l'eau et des ions calcium à ces faces, ce qui expliquerait la forme inhabituelle des cristaux.

La présence de feuillets de Portlandite en surface du béton offre plusieurs avantages : les cristaux ferment partiellement la porosité de surface et protègent la surface des taches. En comprenant et en contrôlant la croissance de Portlandite en surface, il serait peut-être possible de former une couche continue sur des surfaces importantes qui protégerait le béton de l'environnement extérieur.

#### Remerciements

*Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse CIFRE financée par Lafarge. Les auteurs souhaitent remercier Mélanie Dykman pour son aide pendant la préparation des échantillons et les mesures de calorimétrie, ainsi que Catherine Bouillon pour les images MEB.*



Références :

- [1] Skalny, J., Gebauer, J and Odler, I. (Eds.), *Material Science of Concrete, Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*, The American Ceramic Society, Westerville, 2001.
- [2] Kjellsen, K.O. and Justnes, H., 'Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate – a comparison to Portland cement', *Cem. Concr. Compos.* **26** (2004) 947-956.
- [3] Gallucci, E. and Scrivener, K., 'Crystallisation of calcium hydroxide in early model and ordinary cementitious systems', *Cem. Concr. Res.* **37** (2007) 492-501.
- [4] Martin, M., 'Etude de la texture de la surface coffrée des parements verticaux en béton', PhD thesis, Université de Cergy-Pontoise (France) et Université de Laval (Québec), 2000
- [5] Griffin, W.C., 'Classification of Surface-Active Agents by "HLB"', *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1** (1949) 311-326.
- [6] Harutyunyan, V.S., Kirchheim, A.P., Monteiro, P.J.M., Alvazyan, A.P. and Fischer, P., 'Investigation of early growth of calcium hydroxide crystals in cement solution by soft X-ray transmission microscopy', *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 962-969.
- [7] Diamond, S., 'Calcium hydroxide in cement paste and concrete – a microstructural appraisal', in: Skalny, J., Gebauer, J. and Odler, I. (Eds.), *Material Science of Concrete, Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*, The American Ceramic Society, Westerville (2001) 37-58.
- [8] Knapen, E. and Van Gemert, D., 'Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers', *Cem. Concr. Res.* **39** (2009) 6-13.