

COMPORTAREA MORTARELOR DE CIMENT CU CALCAR ÎN SOLUȚIE DE SULFAT DE MAGNEZIU

BEHAVIOUR OF PORTLAND LIMESTONE CEMENT MORTARS IN MAGNESIUM SULFATE SOLUTION

NASTASIA SACA^{1*}, MARIA GEORGESCU²

¹Universitatea Tehnică de Construcții București, B-dul Lacul Tei nr. 124, București, România

²Universitatea Politehnică București, Str. G. Polizu nr. 1, București, România

Comportarea cimenturilor mixte, cu adaos de filer calcaros, în medii corozive reprezintă un aspect important pentru aprecierea durabilității betoanelor preparate cu astfel de cimenturi, având un factor de clincher redus – materiale de interes, din punct de vedere economic și ecologic. Lucrarea prezintă aduce informații cu privire la comportarea cimenturilor mixte, cu 10-40% filer calcaros cu suprafețe specifice diferite (4600 cm²/g, respectiv, 7000 cm²/g) în contact cu o soluție de MgSO₄ 5%, timp de 60...580 zile.

Prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică (SEM) și EDAX au fost obținute informații care permit formularea unor posibile interacții care au loc între matricea liantă și soluția sulfatică. Prin astfel de interacții se formează compuși de tipul etringit, ghips și brucit. Procesele se desfășoară progresiv de la suprafața probelor către interiorul acestora, ceea ce determină apariția unor diferențe compoziționale și structurale între cele două zone. Acțiunea corozivă a soluției de MgSO₄ se concretizează și prin scăderea importantă a rezistențelor mecanice la termene lungi de expunere a mortarelor (580 zile). Utilizarea unui calcar cu finețe ridicată (7000 cm²/g) influențează favorabil comportarea în mediu sulfatic, ca urmare a unei compactități mai mari pe care o asigură.

The behaviour of the blended cements, containing limestone filler in corrosive environments is an important aspect for assessing the durability of concrete prepared with such cements having a diminished „clinker factor”. Such cements are of great interest from economic and environmental point of view. The present paper provides information regarding the behaviour of blended cements, with 10-40% limestone filler (Blaine specific surface area of 4600 cm²/g and 7000 cm²/g respectively), immersed into 5% MgSO₄ solution, from 28 to 580 days. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM+EDAX) data allow the formulation of some possible interactions that occur between the binding matrix and sulphate solution. As a result of such reactions some hydrates as gypsum, ettringite, brucite are formed. Corrosive processes are carried out progressively from the surface towards the inside of the samples, which involve compositional and structural differences between the two areas. The corrosive effect of MgSO₄ solution is highlighted by the decreasing in mechanical strength of the mortar samples for long period of exposure, up to 580 days.

The behavior of mortars in magnesium sulfate solution seems to be positively influenced by using finer limestone filler (Blaine specific surface area of 7000 cm²/g), due to a higher compactness for samples.

Keywords: limestone filler, sulfate corrosion, mechanical strength, X-ray diffraction, scanning electron microscopy SEM

1. Introducere

Cimenturile cu conținut de calcar sunt utilizate pe scară largă datorită beneficiilor economice, tehnice și ecologice [1-5]. Influența adaosului de calcar asupra proprietăților cimenturilor cu calcar este atribuită [6-12]: efectului de filer determinat de particulele fine de calcar, participării calcarului la reacțiile de hidratare ale componentelor cimentului cu formare de hidrocarboalumiinați și, eventual, hidrocarbosilicaci de calciu. În prezent, SR EN 197-1 [13] identifică patru tipuri de ciment cu conținut de calcar: 6-20% - tip II/A-L și II/A-LL și 21-35% - tip II/B-L și II/B-LL. Utilizarea cimenturilor cu calcar în betoane este

1. Introduction

Cements with limestone filler are widely used due to their economic, technical and ecological benefits [1-5]. The influence of limestone addition on properties of limestone cements is attributed to [6-12]: filler effect of limestone fine particle, participation of limestone in the hydration reactions of cement compounds with formation of carboaluminate hydrate and eventually, carbosilicate. Presently, SR EN 197-1 [13] identifies four types of cements containing limestone: with 6-20% limestone content - type II/A-L and II/A-LL and with 21-35% limestone - type II/B-L and II/B-LL, respectively. Use of limestone

* Autor corespondent/Corresponding author,
e-mail: nastasiasaca@gmail.com

condiționată de durabilitatea lor în medii potențial corozive cu temperatură și umiditate variabile, cum ar fi apele subterane cu conținut de ioni sulfat. Comportarea cimenturilor cu calcar în contact cu soluții sulfatice constituie subiectul multor cercetări [11, 14-20]. Este general acceptată ideea că atacul soluției de sulfat de magneziu asupra cimenturilor implică conversia unor hidrocompuși din ciment în etringit, ghips și alte faze, precum și destabilizarea hidrosilicaților de calciu. Pe de altă parte, prezența ionilor Mg^{2+} conduce la formarea de brucit ($Mg(OH)_2$) și, în etape mai avansate ale procesului de coroziune, conversia CSH în MSH [21]. Deoarece calcarul constituie o sursă internă de ioni CO_3^{2-} , riscul de formare a taumasitului ($CaSiO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaCO_3 \cdot 15H_2O$) este crescut, în special la temperaturi scăzute. Principalii factori care influențează amplitudinea atacului sulfatic sunt: agresiunea mediului sulfatic (concentrația soluției, temperatura), compoziția pietrei de ciment (conținutul de adaos, finețea calcarului, raportul apă/ciment etc.)

Lucrarea prezentă aduce unele date referitoare la principalele proprietăți fizico-mecanice ale mortarelor de ciment cu 10-40% calcar expuse la acțiunea soluției de $MgSO_4$ 5%, la 20°C, precum și informații privind caracteristicile compoziționale și microstructurale ale pietrei de ciment păstrată în soluția sulfatică. Astfel de informații sunt furnizate de analize difractometrice, electronmicroscopice SEM+EDX.

2. Experimentări. Materiale și metode

Au fost preparate mortare din cimenturi mixte, derivate din ciment Portland (CEM I 52,5) cu adaosuri de 10-40% filer calcaros, cu un conținut de peste 85% $CaCO_3$ ca și calcit. Filerul calcaros a fost măcinat până la suprafețe specifice Blaine de 4600 cm^2/g (L1), respectiv 7000 cm^2/g (L3). Mortarele au avut raport liant/nisip = 1/3 și raport apă/liant = 0,5. Probe cubice, cu latura de 20 mm, precum și epruvete prismatice cu dimensiuni 40 mmx40mmx160mm, preparate din astfel de mortare, au fost păstrate o zi în tipare și apoi, până la 28 zile, în apă, la 20°C. La această vârstă unele probe au fost introduse în soluția de sulfat de magneziu de concentrație 5%, la 20°C, iar altele au

ciment în concrete is conditioned by its durability in environments with variable temperatures and humidities or potential corrosive environments, such as groundwaters containing sulfate ions. The behavior of cements containing limestone filler in contact with sulfate solutions is the subject of many researches [11, 14-20]. It is generally accepted that magnesium sulfate solution attack on cements involves the conversion of some cement hydrates to gypsum, ettringite and other phases. A calcium silicate hydrates destabilization is supposed too. On the other hand, the presence of Mg^{2+} ions leads to brucite formation and later to the conversion of CSH into magnesium silicate hydrate (MSH) [21]. Because of limestone filler presence which is an internal source that provides CO_3^{2-} ions the risk of thaumasite formation is increased, especially at low temperature.

The main factors which influence the magnitude of sulfate attack are: aggressiveness of sulfate environment (solution concentration, temperature), composition of binder stone (admixture content, limestone filler fineness, water/cement ratio) etc.

The present paper brings some data regarding the physical - mechanical properties of mortars made with cements containing 10-40% limestone filler (Blaine specific surface area of 4600 cm^2/g and 7000 cm^2/g), exposed to magnesium sulfate solution (5%) at 20°C, from 28 to 580 days. XRD and electronic microscopy (SEM + EDX analysis) brought information regarding to compositional and microstructure characteristics of the cement stone cured in sulfate solution.

2. Experimental. Materials and Methods

Mortar specimens were made with ordinary Portland cement (CEM I 52.5) and 10-40% limestone filler additions. Limestone filler contained over 85% of $CaCO_3$ as calcite and it was ground to a Blaine specific surface area of 4600 cm^2/g (L1) and 7000 cm^2/g respectively (L3).

The prepared mortars had a water/cement ratio of 0.5 and binder to aggregate (siliceous sand) ratio =1:3. Using such mortars, specimens of sizes 40mmx40mmx160mm and 20mmx20mm x 20mm were prepared. They were preserved for one day in the mould and up to 28

Tabelul 1

Indicative și compoziții ale cimenturilor mixte /Codes and compositions of the blended cements

Indicativ liant/ Binder code	Compoziție / Composition (%wt.)	
	Ciment Portland/ Portland cement	Filer calcaros/ Limestone filler
C1	100	-
C1-L1* - 10	90	10
C1-L1 - 20	80	20
C1-L1 - 30	70	30
C1-L1 - 40	60	40
C1-L3** - 10	90	10
C1-L3 - 20	80	20
C1-L3 - 30	70	30
C1-L3 - 40	60	40

*L1-calcar cu suprafața specifică Blaine 4600 cm^2/g / Blaine specific surface area of 4600 cm^2/g ; **calcar cu suprafața specifică Blaine 7000 cm^2/g / Blaine specific surface area of 7000 cm^2/g

fost conservate în apă, la 20°C, până la termenul de încercare. Soluția sulfatică a fost schimbată la intervale de 3 luni. Compozițiile lianților studiați sunt prezentate în tabelul 1.

După anumite intervale de timp, probele au fost examinate vizual. De asemenea, la intervale de păstrare în mediu sulfatic și respectiv în apă, de 60, 90, 120, 270 și 580 zile, au fost determinate rezistențele la compresiune, pentru a evidenția influența modificărilor compozițional-structurale asupra rezistenței mecanice a mortarelor. Rezultatele au fost considerate ca valori relative, raportate la rezistența probelor păstrate în apă perioade identice de timp. Pentru calculul rezistenței relative s-a utilizat relația:

$$CS_{rel.} = \frac{CS_s}{CS_w} \times 100$$

în care: CS_s reprezintă rezistența la compresiune a probelor păstrate în mediul coroziv o perioadă de timp t ;

CS_w - rezistența la compresiune a probelor păstrate în apă aceeași perioadă de timp, t .

Analize de difracție de raze X și electronmicroscopice au fost realizate pe anumite probe - C1 și C1-L1-10, la diferite perioade de timp (28-362 zile), pentru a obține informații cu privire la efectul mediului sulfatic asupra caracteristicilor compoziționale și microstructurale ale pietrei de ciment, în corelare cu natura acestuia.

Analiza de difracție cu raze X a fost realizată pe probe păstrate în mediu sulfatic și, respectiv în apă, până la 120 zile, după întreruperea prealabilă a hidratării (acoperire cu acetonă și uscare în etuvă la 60°C). S-a folosit un difractometru Shimadzu XRD 600.

Probe provenite din miezul și zonele exterioare, deteriorate, ale epruvetelor păstrate 362 zile în soluție de sulfat de magneziu, au fost examinate cu un microscop electronic HITACHI S2600N echipat cu sonda EDAX.

3. Rezultate experimentale. Interpretări

3.1. Examinarea vizuală și rezistențe mecanice

Examinarea vizuală a probelor a evidențiat aspecte similare ale suprafeței acestora, indiferent de finețea calcarului utilizat. Până la 90 zile nu au fost observate semne de deteriorare, însă toate probele erau acoperite cu o peliculă de culoare albă - continuă în cazul probelor cu conținut de filer calcaros și discontinue pentru probele de referință (mortar de ciment portland unitar). După 360 zile de păstrare în soluția de sulfat de magneziu, toate probele cu conținut de filer calcaros au muchiile și colțurile mai puternic afectate decât probele de referință.

După 580 zile de contact cu soluția de $MgSO_4$, probele de referință au colțurile complet distruse iar muchiile parțial deteriorate. Probele

days in water at 20°C. At this age, some specimens were immersed in 5% magnesium sulfate solution at 20°C and another part of them were cured in water at 20°C until the testing time. The solution was changed every three months. The compositions of blended binders are presented in Table 1.

After certain periods of time, the specimens were visually inspected in order to appreciate the damage. The compressive strengths were measured too, at 60, 90, 120, 270 and 580 days in order to highlight the influence of microstructure changes on the mechanical strength of the mortars. The strength results were considered as relative strengths related to the compressive strength of the specimens cured into water, for similar periods of time. Relative strengths (%) were calculated with the formula:

$$CS_{rel.} = \frac{CS_s}{CS_w} \times 100$$

Where: CS_s is compressive strength of samples exposed to magnesium sulfate solution for t days;

CS_w - compressive strength of samples cured in water for the same period of time, t .

X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis were performed on samples C1 and C1-L1-10 at different periods of time (28-362 days) in order to obtain data related to the influence of the sulfate solution on compositional and microstructural characteristics of the cement stone, in correlation with their composition. X-ray diffraction analysis were carried out on samples cured in sulfate solution and in water up to 120 days, after their hydration had been previously stopped (the samples were covered with acetone and dried at 60°C). A Shimadzu XRD 600 X-ray diffractometer was used.

Samples taken from inner zone (hard core) and surface of the specimens were examined using a HITACHI S2600N Scanning Electron Microscope equipped with Energy dispersive X-ray spectrometer.

3. Experimental Results and Discussion

3.1. Visual examination and mechanical strengths

Visual examination has revealed similar aspects of specimens surface, whatever limestone filler fineness used as Portland cement addition. No deterioration signs have been observed for up to 90 days. Yet all samples were covered by a white soft substance which is continues in the case of specimens with limestone filler content and discontinuous for reference samples (ordinary Portland cement mortar).

After 360 days of exposure into magnesium sulfate solution, all samples with limestone filler

care conțin 10% filler calcaros sunt mai deteriorate decât probele de referință, având colțurile distruse și muchiile rotunjite și sfărâncioase. Probele cu filer calcaros mai fin (7000 cm²/g) par mai puțin afectate decât cele cu conținut similar de filer calcaros mai grosier (4600 cm²/g) (figura 1).

În secțiune, probele prezintă două zone: un strat de suprafață, alb, cu aspect granular a cărui grosime crește paralel cu conținutul de calcar, dar este sub 1 mm (tabelul 2), și miezul reprezentat de mortar neafectat.

addition present corners and edges more affected than the reference samples. After 580 days, the reference samples presented completely destroyed corners and partially damaged edges. Specimens with 10% limestone filler were more affected than the reference specimens, having rounded edges and damaged and brittle corners. Specimens with finer limestone filler - L3 seems to be less affected than samples with coarser limestone filler (L1) (Fig. 1).

The cross-section of the samples presented two

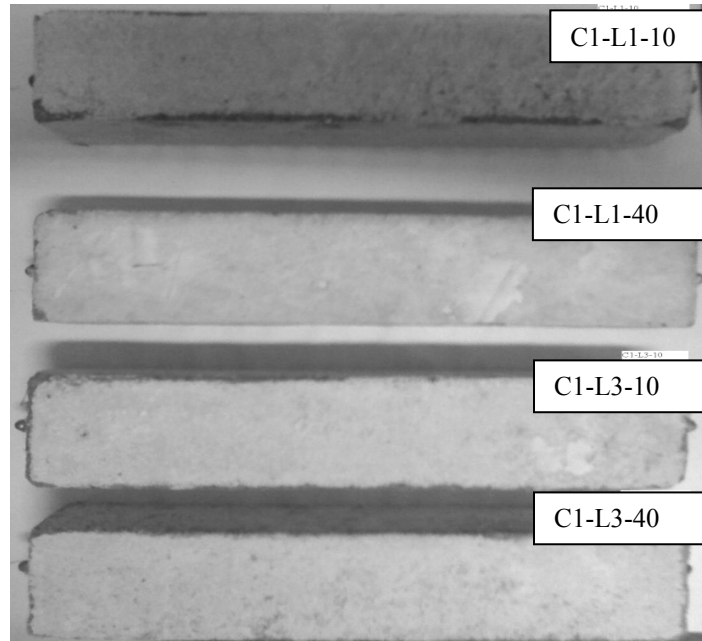


Fig. 1 - Imagini ale unor probe de mortar de ciment cu 10% și 40% calcar păstrate timp de 580 zile în soluție de sulfat de magneziu 5%
Images of cement mortar specimens with 10% and 40% limestone filler content cured for 580 days in 5% MgSO₄ solution.

Tabelul 2

Grosimea stratului exterior, corodat, după păstrare 580 zile în soluție sulfatică
The thickness of exterior corroded layer of specimens cured for 580 days in sulfate solution

Indicativ of mortar / Mortar code	C1	C1-L1-10	C1-L1-20	C1-L1-30	C1-L1-40	C1-L3-10	C1-L3-20	C1-L3-30	C1-L3-40
Grosime / Thickness (mm)	0.56	0.60	0.62	0.65	0.68	0.20	0.54	0.55	0.58

Grosimea stratului granular, existent la suprafața probelor cu conținut de filer calcaros mai fin este mai mică decât în cazul probelor etalon și al celor cu conținut de calcar mai grosier, ceea ce, împreună cu aspectul mai puțin deteriorat al suprafeței, sugerează o compactitate mai mare a probelor cu calcar foarte fin măcinat.

Corelată cu aspectul aproape nemodificat al probelor din mortar de ciment etalon (C1), rezistența la compresie a acestora continuă să crească în primele 60 zile de păstrare în soluție sulfatică (tabelul 3). La aceasta contribuie progresarea hidratării și formarea de hidrocompusi, posibil, cu participarea inclusiv a soluției sulfatice. Ulterior, rezistențele mecanice scad cu atât mai accentuat, cu cât este mai mare durata de păstrare în mediul sulfatic.

areas: a grainy white surface layer whose thickness increases along with the limestone filler content, but it was smaller than 1 mm (Table 2), and the core comprise unaffected mortar.

The thickness of granular layer on the surface of specimens with finer limestone filler (L3) is lower than in the case of reference samples and samples with coarser limestone filler content, which, together with the less deteriorated surface of samples, suggested a higher compactness for samples with very finely ground limestone.

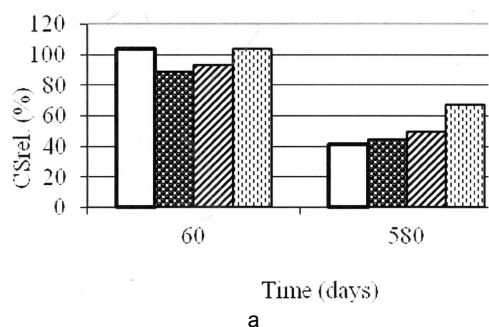
Correlated to the almost unchanged appearance of the reference mortar samples (C1), the compressive strength will continue to grow up in the first 60 days of immersion in sulfate solution (Table 3). This is due to the contribution of hydration processes and hydrates formation

Tabelul 3

Rezistențe la compresiune ale probelor de mortar păstrate 580 zile în soluția sulfatică (incluzând 28 zile păstrare în apă)
Compressive strengths of mortar samples cured for 580 days in magnesium sulfate solution (including 28 days of curing in water)

Indicativ mortar Code of mortars	Rezistența la compresiune (MPa) la/Compressive strength (MPa) at:					
	28 zile în apă 28 days in water	60 zile 60 days	90 zile 90 days	120 zile 120 days	270 zile 270 days	580 zile 580 days
C1	42.9	46.3	46.1	34.9	27.6	22.4
C1-L1-10	42.8	38.8	37.4	34.4	25.4	21.5
C1-L1-20	35.7	35.8	33.4	29.1	26.1	18.9
C1-L1-30	32.1	26.6	28.2	28.0	24.8	16.5
C1-L1-40	23.1	25.9	29.1	24.4	nd	20.2

■ C1 ■ C1-L1-10 ■ C1-L1-20 ■ C1-L1-40



■ C1 ■ C1-L3-10 ■ C1-L3-20 ■ C1-L3-40

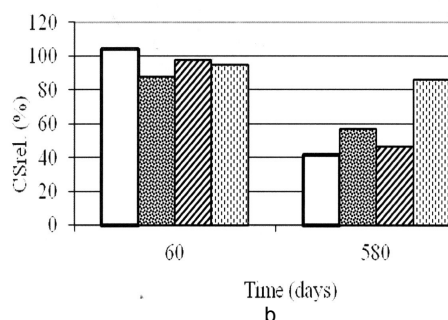


Fig. 2 - Rezistențe mecanice relative ale epruvetelor păstrate în soluție de $MgSO_4$: a – mortare cu filer calcaros L1; b – mortare cu filer calcaros L3/ *Relative compressive strengths of samples cured in 5% $MgSO_4$ solution: a) – L1 limestone filler cement mortars; b) – L3 limestone filler cement mortars.*

Pentru compozițiile cu conținut de filer calcaros, rezistențele mecanice scad continuu la păstrarea în soluție sulfatică.

Modificările pe care păstrarea probelor în mediul sulfatic le determină asupra comportării mecanice a acestora, comparativ cu păstrarea în apă, sunt influențate atât de conținutul de filer calcaros cât și de finețea acestuia și de durata de întărire (fig. 2).

Pentru perioade mici de păstrare – 60 zile (incluzând și primele 28 zile de păstrare în apă), rezistențele mecanice ale probelor cu filer calcaros sunt, în general, mai mici decât la păstrarea continuă în apă, în corelare cu diluția liantului activ, prin adaosurile de calcar. La un conținut mare de filer calcaros (40%), efectul de diluție pare să fie compensat de efectul de filer, mediul sulfatic afectând mai puțin rezistențele mecanice (v.fig. 2a). O finețe mai mare a calcarului influențează favorabil comportarea în mediu sulfatic, ca urmare a unei compactități mai mari pe care o asigură (v. fig.2b, comparativ cu 2a). Efectul de creștere a compactității, determinat de particulele fine de calcar este mai vizibil pentru perioade mai mari de păstrare în soluția sulfatică (580 zile), pentru ambele fineți, o comportare mai bună prezentând și pentru astfel de termene, compozițiile cu calcar mai fin.

3.2 Analize difractometrice

Interpretarea semicantitativă a unora din rezultatele analizelor difractometrice este utilă pentru aprecierea acțiunii soluției sulfatice asupra pietrei de ciment.

possible with participation of sulfate solution. Subsequently, mechanical strengths decrease more pronounced with curing period in the sulfate solution.

Compressive strengths of samples with limestone filler addition immersed into magnesium sulfate solution decrease continuously. The changes in mechanical behavior compared to those of samples cured in water are influenced by limestone filler content, its fineness and hardening time (Fig. 2).

For short period of curing in sulfate solution – 60 days (including 28 days of curing in water), compressive strengths of specimens with limestone filler addition are, generally, lower than values corresponding to samples cured in water, because of active binder dilution by limestone filler addition.

For a higher content of limestone filler (40%), the dilution effect seems to be offset by the filler effect, the sulfate solution affecting lesser the compressive strengths (fig. 2a). A higher fineness of limestone filler has a positive effect on the behaviour of mortars in magnesium sulfate solution as a consequence of a higher compactness (fig. 2a-b). The effect of an increased compactness, caused by finer particles of limestone is visible for longer periods of curing in sulfate solution (580 days) for both finenesses; specimens with L3 limestone filler show a better behavior for such periods.

3.2.XRD Analysis

The semi quantitative interpretation of some of the XRD analysis results is useful for assessing

Analiza roentgenografică a straturilor de suprafață ale epruvetelor conținând ciment Portland unitar (C1), respectiv ciment cu 10% filler calcaros L1, păstrate în soluție sulfatică, până la 120 zile, a evidențiat reducerea importantă în timp a intensității interferențelor RX specifice hidroxidului de calciu (1,92Å) față de valorile de la 28 zile (figura 3). Incepând de la 60 zile, s-a identificat prezența $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7,56 Å) ale cărui interferențe specifice nu se modifică semnificativ în timp (figura 3).

the influence of sulfate solution on the cement stone characteristics. XRD analysis of surface layer of reference specimen with Portland cement (C1) and blended cement C1-L1-10, cured in magnesium sulfate solution up to 120 days had revealed a significant reduction of portlandite peak intensity (1.92Å) compared to the one recorded for on the XRD spectra of specimen cured 28 days (Fig. 3). Starting with 60 days, gypsum presence has been identified (peak 7.56Å); its specific interference does not change significantly vs. time (Fig. 3).

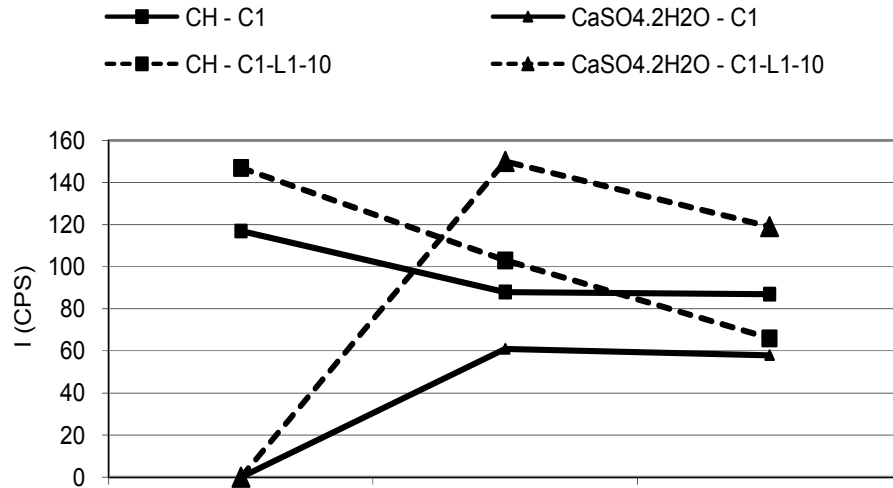
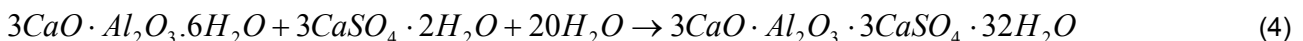
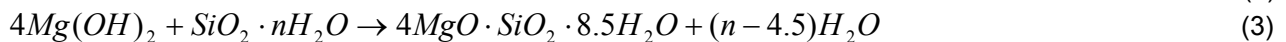
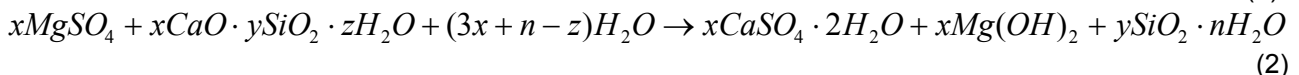
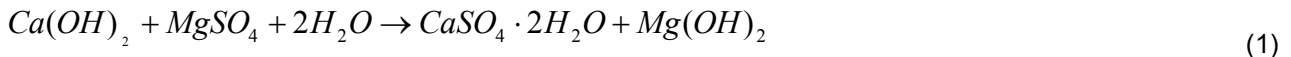


Fig. 3 - Evoluția în timp a interferențelor RX specifice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pentru probele C1 și C1-L1-10, păstrate în soluție de MgSO_4 / Evolution of intensity RX peaks of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for C1 and C1-L1-10 specimens.



Prezența $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în probele analizate este explicabilă, considerând formarea acestui compus prin reacții între soluția sulfatică și piatra de ciment, care implică decalcifierea acesteia [12, 20-22] – reacțiile 1-4.

Sulfatul de calciu format poate reacționa ulterior cu hidroalumiinați de calciu din piatra de ciment, cu formarea de hidrosulfataluminat de calciu (reacția 4). O anumită diminuare a intensității interferenței specifice $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la perioade mai mari de 60 zile (figura 3), poate sugera un astfel de proces.

Spre deosebire de majoritatea hidrocompuşilor din piatra de ciment, a căror formare și stabilitate este determinată de valoarea pH-ului soluției din pori, cristalizarea gipsului este posibilă aproape în întreg domeniul de pH [23].

Reacțiile în care MgSO_4 este implicat pot genera două efecte contrarii:

- un proces de degradare prin expansiune, provocată de formarea $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și prin

Gypsum presence could be explained considering the formation of this compound by a reaction between cement stone and magnesium sulfate solution involving its decalcification according to reactions (1)-(4) [12, 20-22].

The resulted gypsum can react afterwards with calcium aluminates hydrates present in hardened cement stone to form calcium sulfate aluminate hydrate (reaction 4). A certain decrease in the gypsum peak amplitude at longer periods than 60 days (Fig. 3) may suggest such a process.

For most of hydrates in cement stone, formation and stability is determined by the pH of the solution in the pores. On the contrary, gypsum crystallization is possible for almost the entire pH range [23].

The reactions in which MgSO_4 is involved can generate two opposite effects:

- a degradation process, by expansion phenomena caused by gypsum formation and silicate hydrates decalcification;

decalcifierea hidrosilicaților CSH;

- o frânare a avansării proceselor corozive, prin formarea $Mg(OH)_2$ greu solubil (la $20^\circ C$, solubilitatea $Mg(OH)_2$ este 0,018 g/l), care poate constitui o peliculă frânantă la suprafața probelor [24].

Nu este de presupus formarea thaumasitului, date fiind condițiile de expunere a probelor în soluția sulfatică – temperatura de $20^\circ C$ nu este propice pentru formarea unui astfel de compus. În plus, identificarea acestuia prin analiză difractivă este dificilă ca urmare a similitudinii structurale cu etringitul [14, 25-29].

3.3 Analize electronomicroscopice SEM și EDX

Analiza electronomicroscopice SEM, cuplată cu spectroscopia EDX aduce unele informații complementare privind natura și morfologia compușilor formați la păstrarea maselor liante cu/fără filer calcaros în soluția de sulfat de magneziu.

În figurile 4 și 5 sunt prezentate imagini SEM și spectre EDAX realizate pe probe de suprafață și din interiorul epruvetelor păstrate 362 zile în soluția de $MgSO_4$ (după 28 zile păstrare în apă). Au fost analizate probe din mortar cu ciment Portland și respectiv mortar cu ciment cu 10% filer calcaros cu suprafața specifică $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$. Imaginile SEM și spectrele EDAX, corelate și cu analizele difractive, permit considerarea existenței compușilor menționați în tabelul 4.

- hindering of the corrosion process due to the brucite formation; $(Mg(OH)_2)$ has a lower solubility (at $20^\circ C$, 0.018 g/l), so it can act as a protective layer on the surface of the samples [24].

The thaumasite was not detected as a corrosion product since the curing temperature of specimens was $20^\circ C$ - not a suitable temperature for this compound formation [14, 25-29]. Furthermore, identification of the thaumasite by the XRD analysis is difficult due to the structural similarity with ettringite.

3.3 SEM and EDX Analysis

SEM and EDX analysis provide some additional information on the nature and morphology of the corrosion products in case of limestone filler cement mortars and ordinary Portland cement mortar cured in magnesium sulfate solution.

Figures 4 and 5 show SEM images and EDX spectra of the inner zone and surface of specimens cured in magnesium sulfate solution for 362 days (after 28 days of curing in water). Ordinary Portland cement mortar and 10% limestone filler cement mortar (limestone filler with Blaine specific surface of $4600 \text{ cm}^2/\text{g}$) have been analysed. The SEM images and the EDX spectra, correlated with X-ray diffraction analysis, permit consideration of the compounds specified in Table 4.

Tabelul 4

Prođuși hidratați și de corozion, sugerați de analizele SEM și EDX / Hydrates /corrosion products suggested by SEM analysis

Proba Sample	Conținut de calcar Limestone content	Zona analizată Analised zone	Compuși / Compounds (362 + 28 days)*
C1	0%	Interioară / Inner zone	Hidrosilicați de calciu, hidroxid de calciu, etringit / Calcium silicate hydrates, calcium hydroxide, ettringite
		De suprafață / Surface zone	Ghips, etringit, sulfat de magneziu / Gypsum, ettringite, magnesium sulfate
C1-L1-10	10%	Interioară / Inner zone	Hidrosilicați de calciu, hidroxid de calciu, etringit, ghips /Silicate hydrates, calcium hydroxide, ettringite, gypsum
		De suprafață / Surface zone	Etringit, ghips, brucit / Ettringite, gypsum, brucite

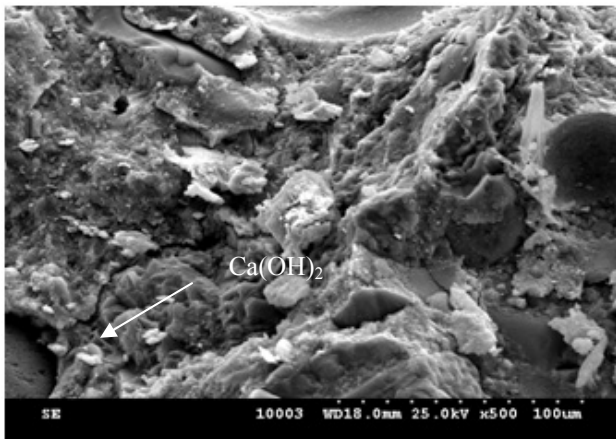
* mortarele au fost păstrate inițial, 28 zile în apă / mortars were initially cured in water for 28 days

În interiorul probelor de mortar de ciment Portland (miez) s-a observat existența ca faze preponderante, cu grad redus de ordonare structurală, a unor folii încrețite, uneori aglomerate, atribuite hidrosilicaților de calciu. Mai rar apar cristale hexagonale de hidroxid de calciu și cristale aciculare de etringit (fig. 4).

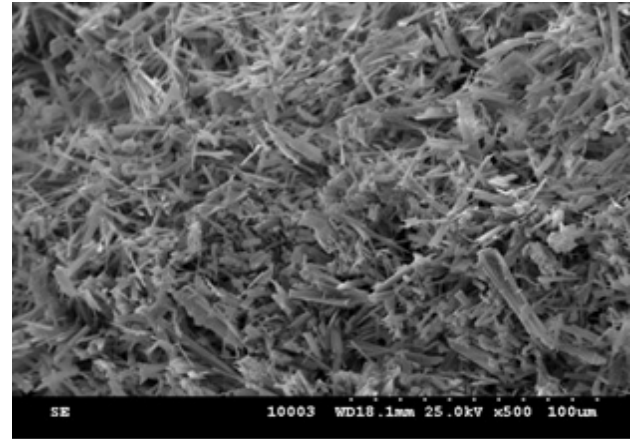
Imaginile obținute pentru probe din straturile de suprafață relevă un caracter mai bine structurat (fig. 4 d, e). Sunt prezente frecvente cristalele tabulare de ghips format prin atacul sulfatic asupra cimentului, în general, mai mari de $9 \mu\text{m}$, sulfat de magneziu cristalizat ca atare (epsomit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

The inner zone (core) of Portland cement sample has revealed the existence of some wrinkled sheets as dominant phases, with low structural ordering, sometimes crowded; these structures are attributed to the calcium silicate hydrates. Rare hexagonal crystals of calcium hydroxide and needle like ettringite crystals are also revealed (Fig. 4).

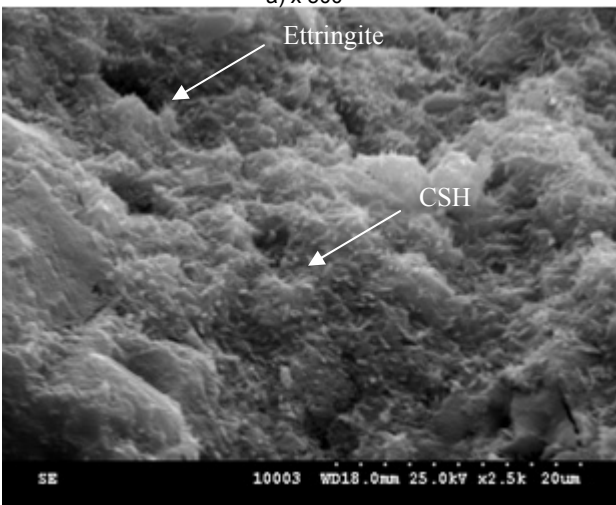
The images of surface zone show a better structured feature than inner zone of OPC mortar (Fig. 4 d, e). The tabular crystals, generally greater than $9 \mu\text{m}$, attributed to gypsum formed by cement sulfate attack, magnesium sulfate crystals



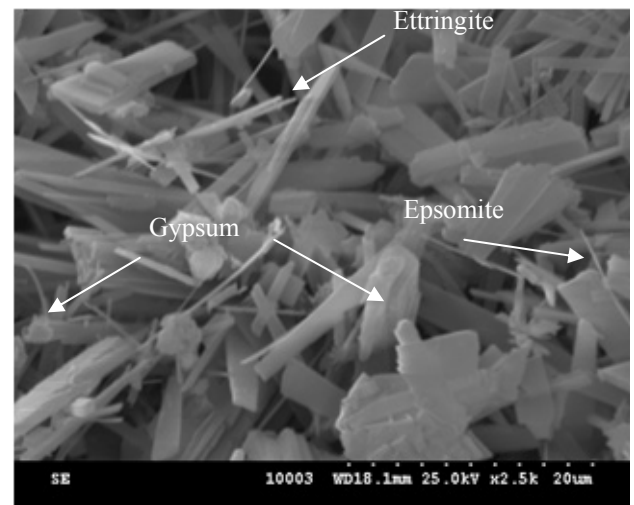
a) x 500



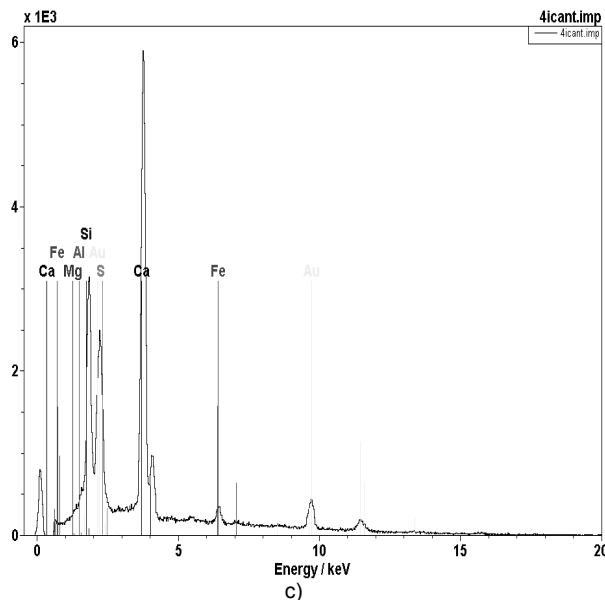
d) x 500



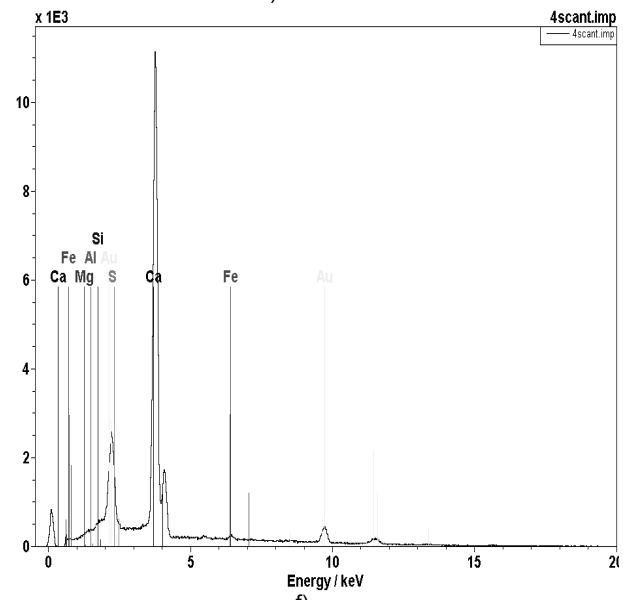
b) x 2500



e) x 2500



c)



f)

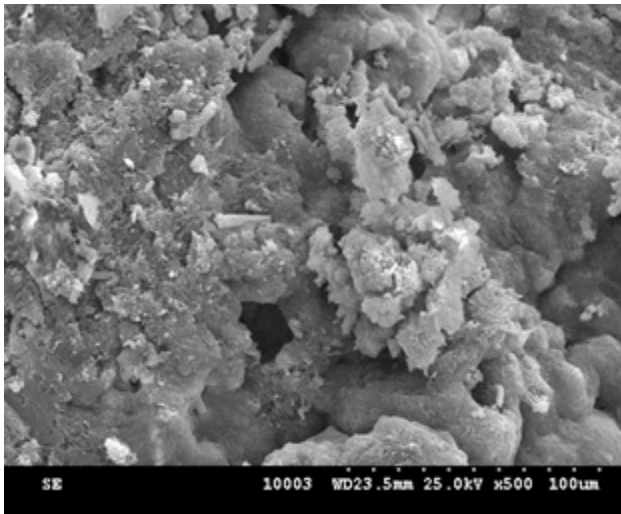
Fig. 4 - Imagini SEM și spectre EDAX ale unor probe prelevate din interiorul (a-c) și de la suprafața (d-f) probei de mortar de referință păstrată 362 zile în $MgSO_4$ (+ 28 zile în apă) / SEM images and EDX spectra of inner zone (a-c) and surface, corroded zone (d-f) of reference mortar cured for 362 days in $MgSO_4$ solution (+28 days curing in water).

și rare cristale aciculare de etringit.

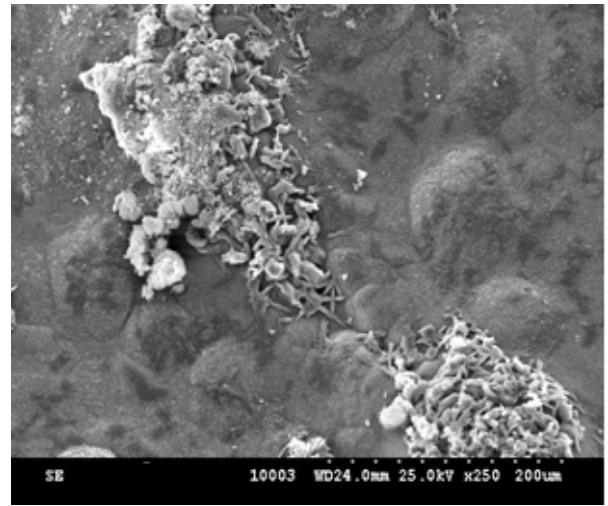
Pentru proba de mortar conținând liant cu 10% filer calcaros, imaginile electronmicroscopice din figura 5 evidențiază unele deosebiri față de

(epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) and some needle like crystals of ettringite can be observed.

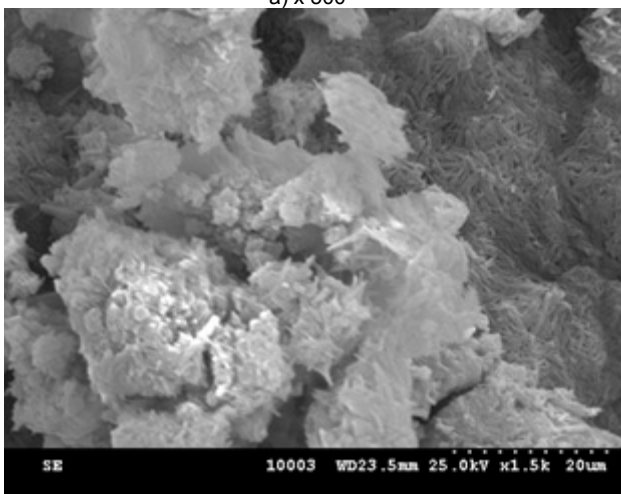
Figure 5 shows the microstructure of 10% limestone filler cement mortar. The images reveal



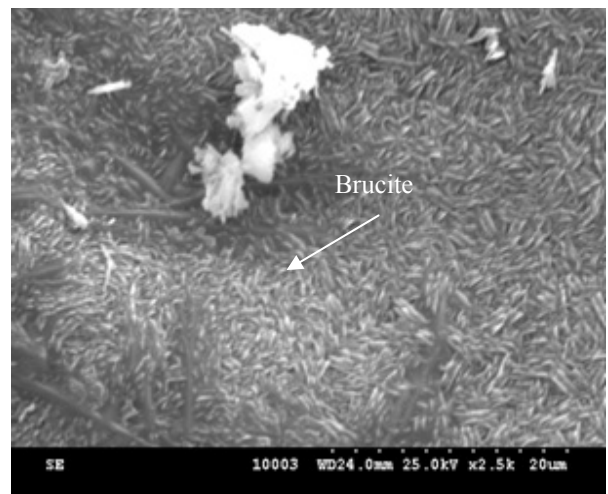
a) x 500



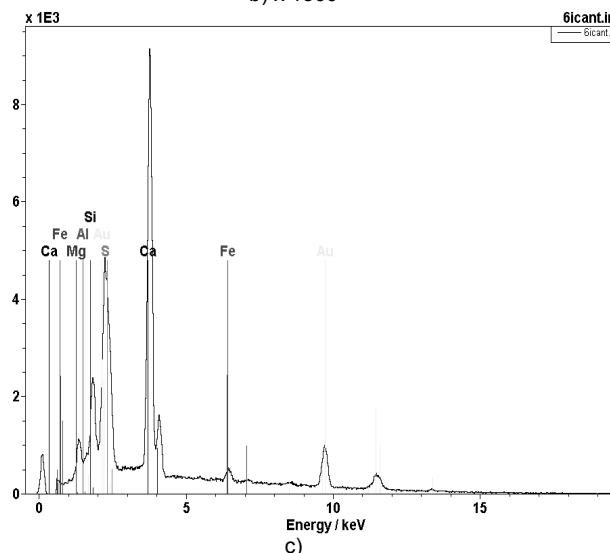
d) x 250



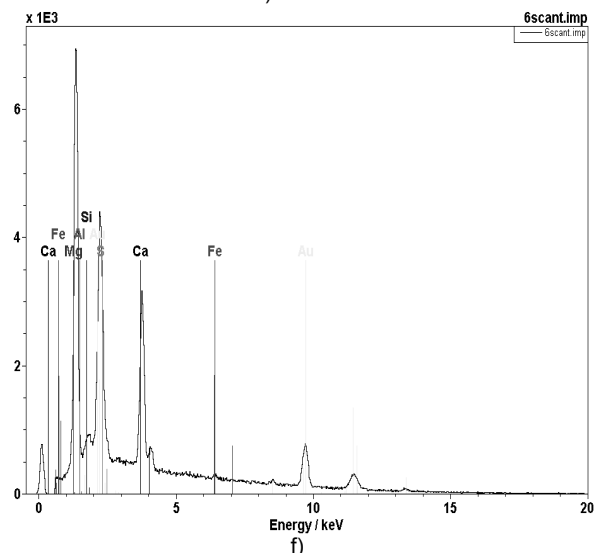
b) x 1500



e) x 2500



c)



f)

Fig. 5 - Imagini SEM și spectre EDAX ale unor probe prelevate din interiorul (a-c) și de la suprafața (d-f) mortarului de ciment cu 10% filler calcaros, păstrat 362 zile în $MgSO_4$ (+ 28 zile în apă) / SEM images and EDX spectra of inner zone (a-c) and surface, corroded zone (d-f) of 10%limestone filler cement mortar cured for 362 days in $MgSO_4$ solution (+28 days curing in water).

mortarul de referință, sub aspectul morfologiei cristalelor și al dimensiunii acestora, îndeosebi pentru zonele de suprafață ale probelor în contact cu soluția de $MgSO_4$. Cristalele de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și de etringit sunt mai mari, mai bine formate în cazul

some differences compared to reference mortar, regarding the size and morphology of crystals especially for surface area of the samples in contact with $MgSO_4$ solution. Gypsum and ettringite crystals are bigger in ordinary Portland

probei conținând ciment Portland unitar și evident mai mici și mult mai rare, în proba cu 10% calcar. În probele de suprafață ale mortarului cu conținut de filer calcaros se pot observa cristale alungite, în arc, de regulă, aglomerate în cuiburi, atribuite brucitului, format prin reacția (1) [30, 31] – figura 5e. Un argument pentru aceasta îl constituie, valoarea mare a concentrației elementului Mg (determinată prin EDAX – fig.5f).

$Mg(OH)_2$ format la suprafața epruvetelor din mortar pare să constituie un strat insuficient de dens, pentru a frâna coroziunea. În plus, valoarea scăzută a pH-ului soluției saturate de hidroxid de magneziu (10,5) favorizează destabilizarea hidrosilicaților de calciu care reacționează cu sulfatul de magneziu (conform reacției 3), cu formare de hidrosilicat de magneziu – MSH (lipsit de proprietăți liante). Soluția agresivă pătrunde, în continuare, în mortar și poate conduce la formarea de $Mg(OH)_2$ în interiorul epruvetei. Concentrația mai mare de S - atât la suprafața probei cu conținut de filer calcaros, cât și în interiorul acesteia sugerează existența unor cantități mai mari de faze sulfatate, formate cu participarea soluției sulfatice (31,7% S în zona de interior și 23,3% în zona de exterior față de 13,6% la interior și 10,2% la exterior, pentru proba de mortar cu ciment Portland).

Conform lucrării lui Bensted [32], citat în [33], granulele de filer calcaros favorizează creșterea topochimică a $Ca(OH)_2$, facilitând penetrarea ionilor SO_4^{2-} și formarea $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. În prezența carbonatului de calciu (adus de calcar) este favorizată, se pare, precipitarea epsomitului, concentrația de Mg și S fiind mai mare în cazul probei cu conținut de filer calcaros – atât la interior, cât și la suprafață (C1-L1-10 – 3,58% Mg la interior și 35,25% Mg la suprafața față de 1,21% Mg în interior, respectiv 2,60% Mg la suprafața probelor de mortar de ciment Portland-C1).

4. Concluzii

- Examinarea vizuală a mortarelor de ciment Portland și a mortarelor de ciment cu 10-40% filer de calcar de fineți diferite, păstrate 90 zile în soluție de $MgSO_4$ 5% nu a evidențiat semne de deteriorare, toate probele fiind acoperite cu o peliculă de culoare albă - continuă în cazul probelor cu conținut de filer calcaros și discontinuă pentru mortarul de ciment Portland unitar. Pe termen lung de contact cu soluția de $MgSO_4$, 580 zile, probele cu filer calcaros mai fin (7000 cm^2/g) par mai puțin afectate decât cele cu conținut similar de filer calcaros mai grosier (4600 cm^2/g), probabil ca urmare a unei compactități mai mari a probelor, asigurată de particulele mai fine de calcar.
- Rezistențele mecanice ale mortarelor de ciment cu 10-20% filer calcaros scad în timp, după 562

ciment specimen opposite to the smaller and rare crystals assessed in sample with 10% limestone filler. The corroded zone of mortar specimen with limestone filler contains elongated crystals usually gathered in nest formations, assigned to brucite formed by reaction (1) [30, 31] - Figure 5e. One argument for this is the high value of Mg concentration in this area (according EDX analysis – Fig.5f).

$Mg(OH)_2$ formed on the surface zone of mortar specimen appears to be an insufficient dens and do not reduce the corrosion rate. In addition, the low pH value of brucite saturated solution (10.5) facilitates the destabilization of the calcium silicate hydrates (reaction 3); CSH react with magnesium sulfate to form magnesium silicate hydrate – MSH without binding properties. Thus, aggressive solution penetrates further in the mortar and may lead to the formation of brucite in the inner zone of specimen. Higher concentration of S - both in the corroded zone (23.3 %) and inner zone (31.7 %) of limestone filler cement mortar suggests the existence of large quantities of sulfate phases. These are formed with the participation of magnesium sulfate solution. For comparison, S concentrations in Portland cement mortar sample were 13.6 % and 10.2 % into the inner and surface zone, respectively.

According to Bensted's work [32], quoted in [33], limestone filler particles promote topochemical growth of $Ca(OH)_2$, facilitating penetration of SO_4^{2-} ions and gypsum formation. In the presence of calcium carbonate (provided by limestone filler addition) the epsomite precipitation seems to be favoured, Mg and S concentrations being higher in specimen with limestone filler addition – in both inner and surface zones (C1-L1-10 - 3.58% Mg into inner zone and 35.25% Mg into corroded zone in comparison with 1.21% Mg in inner zone, respectively 2.60% Mg in the surface zone of ordinary Portland cement mortar - C1).

4. Conclusions

- Visual examination of Portland cement mortars and mortars with 10-40% limestone filler with Blaine specific surface area of 4600 cm^2/g , respectively 7000 cm^2/g , exposed for 90 days to 5% $MgSO_4$ solution showed no deterioration sign; all samples were covered by a white soft substance which is continues in the case of specimens with limestone filler content and discontinuous for ordinary Portland cement mortar. After 580 days, the mortars with finer limestone (Blaine specific surface area of 7000 cm^2/g) were less affected than the samples with coarser limestone filler (Blaine specific surface area of 4600 cm^2/g), due to a higher compactness.
- The compressive strength of mortars with 10-

zile de imersare ajungând la circa 50% din valorile corespunzătoare probelor păstrate în apă. Această evoluție a rezistenței la compresiune poate fi explicată prin desfășurarea unor reacții chimice între hidroxidul de calciu din piatra de ciment și sulfatul de magneziu, cu formarea de produși de coroziune – ghips și etringit, ceea ce implică fenomene de expansiune.

- Analizele de difracție de raze X au indicat consumarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în reacții cu sulfatul de magneziu, atât pentru probele cu 10% filer calcaros cât și pentru probele cu ciment Portland unitar, cu formare de ghips. Acest compus a fost identificat și prin analize electronomicroscopice realizate după 562 zile de păstrare a probelor în soluția sulfatică (cristale tabulare). Probabil ghipsul este implicat în reacții cu hidroaluminați de calciu cu formare de etringit - cristale aciculare, evidențiate prin analize SEM la suprafața probelor cu/fără adaos de filer calcaros.
- La suprafața probelor de mortar de ciment cu 10% filer calcaros păstrate 562 zile în soluția sulfatică a fost identificat și brucit sub forma unor cristale alungite și aglomerate în cuiburi.

REFERENCES

1. M. Schmidt – Cement with interground additives – capabilities and environmental relief; part 1, Zement-Kalk-Gips, 1992, **45**(4), 87.
2. M. Schmidt – Cement with interground additives – capabilities and environmental relief; part 2, Zement-Kalk-Gips, 1992, **45**(6), 296.
3. S.Tsivilis, E. Chaniotakis, E. Badogiannis, G. Pahoulas and A. Ilias - A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, Cement and Concrete Composites, 1999, **21**(2), 107.
4. T. Vuk, V. Tinta, R. Gobrosek and V. Kancie - The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement, Cement and Concrete Research, 2001, **31**(1), 481.
5. V.S. Ramachandran - Cement with calcium carbonate additions, 8th International Congress on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro 1986, **3**, 109.
6. C. Vernet S. Noworyta - Mechanism of limestone fillers reactions in the System $\text{C}_3\text{A}-\text{C}_3\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{A}-\text{H}$: competition between calcium monocarbo- and monosulfoaluminate hydrates formation, 9th International Congress on Chemistry of Cement, New Delhi 1992, **4**, 430.
7. J. Pera, S. Husson and B. Guilhot - Influence of finely ground limestone on cement hydration, Cement and Concrete Composites, 1999, **21**(2), 99.
8. G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeti and M. Bati - Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 , Cement and Concrete Research, 2000, **30**(7), 1073.
9. V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal and E.F. Irassar - Studies on the carboaluminate formation in limestone filler blended cements, Cement and Concrete Research, 2001, **31**(6), 853.
10. M. Georgescu and N. Panait - The influence of CaCO_3 on hydration and hardening processes in $\text{C}_3\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system, Romanian Journal of Materials, 2004, **34**(1), 27.
11. M. Collepardi - Thaumassite formation and deterioration in historic buildings, Cement and Concrete Composites, 1999, **21**(2), 147.
12. O. Baghabra Al-Amoudi – Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, Cement and Concrete Composites, 2002, **24**(3-4), 305.
13. SR EN 197-1. - Cements. Compositions, specifications and conformity criteria for common cements.
14. S. A. Hartshorn, J.H. Sharp and R.M. Swamy - The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution, Cement and Concrete Composites, 2002, **24**(3-4), 351.
15. G. Kakali, S.Tsivilis, A. Skarropoulou, J.H. Sharp and R.N. Swamy - Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 969.
16. D. Heinz and L. Urbonas - About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars - effect of heat treatment at 95°C and storage at 5°C, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 961.
17. T.L. Seung, R.D. Hooton, H.S. Jung, D.H. Park and C.C. Sik - Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature, Cement and Concrete Research, 2008, **38**, 68.
18. A. Skaropoulou, S. Tsivilis, G. Kakali, J.H. Sharp and R.N. Swamy - Thaumassite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures, Constr Build Mater 2009, **26**, 2338.
19. D. Bonen and M.D. Cohen - Magnesium sulfate attack on Portland cement paste. I: Microstructural analysis, Cement and Concrete Research, 1992, **22**(1), 169.
20. A. Badanoiu and G. Voicu - Sulfate resistance of binary and ternary blended cements, Romanian Journal of Materials, 2008, **38**(4), 271.
21. M.T. Blanco, S. Garcia and S. Gimenez - Studies about a sulphate resistant cement. Influence of admixtures, Cement and Concrete Research, 1994, **24**(6), 1177.
22. P. Brown and R. D. Hooton - Ettringite and thaumasite formation in laboratory concrete prepared using sulphate – resisting cement, Cement and Concrete Composites, 2002, **24**(3-4), 361.

23. I. Teoreanu, V. Moldovan and L. Nicolescu - Durability of concrete, Tehnica, Bucharest, 1982.
24. I. Biczok - Concrete corrosion and concrete protection, Tehnică, Bucharest, 1965.
25. S. A. Hartshorn - Thaumaside formation in Portland-limestone cement pastes, Cement and Concrete Research, 1999, **29**(8), 1331.
26. S.M. Torres, J. H. Sharp, R.N. Swamy, C.J. Lynsdale and S.A. Huntley - Long term durability of Portland –limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 947.
27. S.J. Barnett, C.D. Adam and R.W. Jackson - Solid solutions between ettringite and thaumasite, Journal of Materials Science, 2000, **35**(16), 4109.
28. H. Pollmann, H.J. Kuzel and R. Wenda - Solid Solution of Ettringites. Part I: Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, Cement and Concrete Research, 1990, **20**(6), 941.
29. J. Bensted - Thaumaside-direct, woodfordite and other possible formation routes, Cement and Concrete Composites, 2003, **25**(8), 873.
30. N. Buster, C. Holmes, T. Goreau and W. Hilbertz - Crystal habits of the magnesium hydroxide mineral brucite within coral skeleton, American Geophysical Union Annual Meeting, San Francisco 2006.
31. S. Tae Lee, R. Hooton R, H. Jung, D. Park and C. Choi - Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature, Cement and Concrete Research, 2008, **38**(1), 68.
32. J. Bensted - A discussion of the paper: „Studies about a sulfate resistant cement: Influence of admixtures” by Blanco MT, Gimenez S, Puertas F, Cement and Concrete Research, 1995, **25**(5), 1129.
33. E.F. Irassar, V.L. Bonavetti and M. Gonzalez - Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature, Cement and Concrete Research, 2003, **33**(1), 31.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



"Concrete Innovation Conference" (CIC 2014) Oslo 11 - 13 June 2014

CIC 2014 (<http://www.cic2014.com/>) is going to be the hotspot for professionals working with the future of the concrete industry.

The unique program Concrete Innovation Centre, "COIN" (<http://www.coinweb.no/>). Within COIN the concrete industry, research institutes and the Norwegian government have focused their efforts on achieving innovation through joint research.

Topics

1. Environmentally friendly concrete structures

Binders and concrete with low CO_2 -emission and low embedded energy
Utilisation of and improvement of the thermal properties of concrete
Use of concrete in low energy building concepts

2. Efficient construction

Construction techniques, including casting and formwork
Reinforcement concepts
Materials concepts
Aesthetics

3. Structural design and structural performance

Efficient and conceptual design
Reduced use of resources
Utilisation of high performance concretes
Performance based specification

4. Prolongation of service life

Reliable service life design
Deterioration preventing measures
