

# REZISTENȚA LA ÎNGHEȚ-DEZGHEȚ A UNOR MORTARE PE BAZĂ DE CIMENT PORTLAND CU ZGURĂ, TUF VULCANIC ȘI FILER CALCAROS

## FREEZE-THAW RESISTANCE OF MORTARS BASED ON PORTLAND CEMENT WITH SLAG, VOLCANIC TUFF AND LIMESTONE FILLER ADDITIONS

ALINA BĂDĂNOIU\*, GEORGETA VOICU

Universitatea POLITEHNICA București, str. Gheorghe Polizu nr. 1, sector 1, cod 011061, București, România

*În lucrare se prezintă date referitoare la rezistența la îngheț-dezgeț a unor mortare pe bază de lianți micști și de tip compozit cu filer calcaros, zgură și tuf vulcanic în prezența/absența unei sări de dezghețare (soluție de NaCl). Evoluția procesului de degradare a mortarelor s-a apreciat vizual și prin determinări de rezistențe la compresiune. Natura și caracteristicile morfo-structurale, ale hidrocompusilor prezenți în probele de mortar supuse solicitărilor ciclice la îngheț-dezgeț, s-au apreciat prin analize de microscopie electronica (SEM). Datele obținute au pus în evidență rezistența mai bună la solicitări ciclice de îngheț-dezgeț a mortarelor pe bază de ciment cu zgură, respectiv cu tuf vulcanic, în cazul folosirii sărurilor de dezghețare. Utilizarea la prepararea mortarelor a unor cimenturi de tip compozit (cu adaosuri de filer calcaros și zgură/tuf vulcanic) în combinație cu un aditiv mixt (cu efect fluidifiant și antrenor de aer) a determinat o creștere a rezistenței la gelivitate comparativ cu mortarele pe bază de ciment mixt cu filer calcaros și chiar, în anumite cazuri, comparativ cu cele pe bază de ciment portland normal.*

*The paper presents data regarding the freeze-thaw resistance of mortar specimens based on binary and ternary blended cements with limestone filler, slag or volcanic tuff additions in the presence/absence of de-icing salt (NaCl). Mortar's degradation process was assessed visually and by compressive strength tests. The nature and microstructure of the hydrates present in mortar specimens subjected to freezing-thawing cycles were assessed by SEM microscopy. Mortars based on binary blended cements with slag or fly ash had a better frost resistance, in presence of de-icing salt, as compared with the mortar specimens with limestone filler content. The use of ternary blended cements (with limestone filler and slag or volcanic tuff) combined with a complex admixture (fluidizer and air-entrained) for mortars preparation, improves freeze-thaw resistance, as compared with mortars based on blended cement with limestone filler and, in some cases, on normal portland cement.*

**Keywords:** freeze-thaw resistance, portland cement, slag, volcanic tuff, limestone filler

### 1. Introducere

Deteriorarea și distrugerea mortarelor și betoanelor de ciment la solicitări ciclice de îngheț-dezgeț are drept cauză principală creșterea de volum a apei din porii pietrei/mortarului/betonului în timpul procesului de îngheț. Mecanismele de deteriorare sunt însă deosebit de complexe și nu integral elucidate. Stark și Ludwig [1] clasifică mecanismele de deteriorare a betonului în două mari categorii: mecanisme care provoacă tensiuni macroscopice (înghețarea în straturi a betonului) și mecanisme care determină modificări în structura pietrei de ciment la nivel microscopic (presiunea hidrostatică, presiune de cristalizare a apei, difuzia și osmoza).

Factorii care influențează rezistența betonului la îngheț-dezgeț pot fi și ei clasificați în trei categorii [1]:

- compoziția betonului – tipul și dozajul de ciment, raportul apă/ciment, aditivii utilizați, natura și calitatea agregatului și a cimentului, etc.;

### 1. Introduction

The degradation and destruction of mortars and concretes due to freeze-thaw cycles has as main reason the increase of volume of water existing in the pores of cement paste/mortar/concrete during the freezing process. These mechanisms of degradation process are very complex and not entirely explained. Stark and Ludwig [1] classify the concrete degradation mechanisms by freeze-thaw in two main categories: those inducing the occurrence macroscopic tensions (freezing in layers of the concrete) and those inducing alterations of the hardened cement stone (hydraulic pressure, water crystallization pressure, diffusion and osmosis).

The freeze-thaw resistance, also called frost resistance, is influenced by the following factors [1]:

- factors depending on the concrete composition, cement type and dosage, water to cement ratio, additives, aggregate type and quality, etc.;
- technological factors – fresh concrete

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: +40 21 402.38.84 , e-mail: [a.badanoiu@oxy.pub.ro](mailto:a.badanoiu@oxy.pub.ro)

- factori tehnologici – modul de compactare a betonului propaspăt, condițiile de întărire, etc;
- factori externi – condiții de utilizare (umiditate, temperatură) sau folosirea sărurilor de dezghețare.

Cum, de regulă, factorii externi nu pot fi modificați sau influențați, o compoziție optimă și o punere în lucru adecvată a betonului contribuie important la realizarea unei rezistențe bune la îngheț-dezgheț [1].

Într-o serie de lucrări anterioare s-au prezentat date referitoare la influența unor adaosuri de filer calcaros, zgură de furnal și tuf vulcanic asupra proceselor de hidratare și întărire ale cimentului portland [2], a rezistenței la coroziune acidă [3] și atac sulfatic [4]. În această lucrare se prezintă modul în care aceste adaosuri minerale influențează rezistența la îngheț-dezgheț a unor mortare pe bază de ciment portland.

## 2. Condiții experimentale

Materialele folosite în această lucrare au fost: ciment portland tip I (conform SR EN 197-1:2002), zgură de furnal, tuf vulcanic și filer calcaros. Compoziția oxidică a materialelor folosite și finețea lor sunt prezentate în tabelul 1.

Compoziția lianților folosiți în această lucrare este prezentată în tabelul 2.

transport and consolidation, curing conditions etc.;

- external factors – life service conditions (moisture and temperature) or the use of de-icing salts.

As the external factors can not be modified, an optimal concrete composition, proper consolidation and adequate curing are the main factors that determine the freeze-thaw (or frost) resistance [1].

In previous research papers were reported data regarding the influence of different additions such as limestone filler, slag or volcanic tuff, on the hydration and hardening processes of portland cement [2], on the acid attack [3] and sulfate resistances [4]. In this paper are presented data regarding the influence of these types of additions on the frost resistance of the mortars based on portland cement.

## 2. Experimental

The materials used were: type I portland cement (SR EN 197-1:2002), slag, volcanic tuff and limestone filler. The oxide composition of these materials as well as their fineness is presented in table 1.

The composition of the binders is presented in table 2.

Tabelul 1

Compoziția oxidică și finețea materialelor utilizate/Oxide composition and fineness of raw materials

Constituent / Constituent	Ciment portland Portland cement (PC)	Zgură Slag (Z)	Tuf vulcanic Volcanic tuff (T)	Filer calcaros Limestone filler (L)
SiO <sub>2</sub> (%)	18.24	44.28	55.47	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5.50	10.74	10.97	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.87	2.18	2.55	-
CaO (%)	63.65	36.42	9.83	48.96
MgO (%)	1.09	3.77	1.18	3.34
K <sub>2</sub> O (%)	0.85	n.d.	1.62	-
Na <sub>2</sub> O (%)	0.30	n.d.	1.55	-
P.C./L.O./I(%)	3.18	n.d.	15.14	n.d.
Suprafața specifică Blaine Blaine specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)	2956	3156	5562	5193

Tabelul 2

Compoziție lianți/Binders composition

Linat/Binder	Ciment portland Portland cement (%)	Filer calcaros Limestone filler(%)	Zgură/Slag (%)	Tuf vulcanic Volcanic tuff (%)
C	100	-	-	-
CL	80	20	-	-
CZ	80	-	20	-
CLZ	80	10	10	-
CT	80	-	-	20
CLT	80	10	-	10

Folosind acești lianți s-au preparat microprobe de mortar plastic (15x15x60 mm<sup>3</sup>) cu raport liant/nisip=1/3 și :

- ❖ raport apă/liant =0,5 - seria A
- ❖ cu 0,3% DISAN (aditiv mixt – cu efect fluidifiant și antrenor de aer) și raport apă/liant=0,4 - seria B.

Probele s-au păstrat astfel:

Seria I : 7 zile în aer saturat cu umiditate

Mortar micro-prisms (15x15x60 mm<sup>3</sup>) were prepared using the binders presented in table 2 and siliceous sand (as aggregate) with binder to sand ratio of 1/3 and:

- ❖ water to binder ratio 0.5 - series A
- ❖ with 0.3% DISAN ( fluidizer and air entrainer admixture) and water to binder ratio 0.4 - series B.

The specimens were cured as follow:

(85%) + 4 zile imersate în apă;

Seria II : 7 zile în aer saturat cu umiditate

(85%) + 4 zile imersate în soluție de NaCl (10%).

Ulterior, probele de mortar s-au supus unor cicluri de îngheț-dezghet astfel :

- îngheț, în aer, la  $-18\pm 2^{\circ}\text{C}$  timp de 12 ore ;
- dezghet la  $+18\pm 2^{\circ}\text{C}$  timp de 12 ore în apă (sau soluție de NaCl).

După 10, 20, 40 și 60 cicluri de îngheț-dezghet s-au făcut următoarele determinări :

- ❖ aprecieri calitative privind aspectul și gradul de deteriorare al probelor de mortar;
- ❖ determinarea modificărilor de rezistență la compresiune:

$$\Delta R = [R_i - R_n] / R_i \times 100 (\%) \text{ unde:}$$

$R_n$  = rezistența la compresiune a probelor după n cicluri de îngheț-dezghet;

$R_i$  = rezistența la compresiune a probelor păstrate în apă, același interval de timp;

- ❖ analize de microscopie (SEM) a suprafețelor (în ruptură) a probelor de mortar.

Pentru aprecierea gradului de hidratare a lianților după 7 zile (perioada de întărire a probelor înainte de solicitarea la îngheț-dezghet) s-au făcut analize de difracție de raze X, pe paste liante (cu raport apă/liant=0,4) păstrate în atmosferă saturată în umiditate timp de 7 zile. Pentru calcularea gradului de hidratare s-a folosit formula:

$$Gt C_3S = (I_o - I_t / I_o) * 100 (\%)$$

în care:

$I_o$  = intensitatea liniei specifice  $C_3S$  de la  $1,76\text{\AA}$  pentru proba anhidră;

$I_t$  = intensitatea liniei specifice  $C_3S$  de la  $1,76\text{\AA}$  pentru proba hidratată 7 zile.

Influența modului de păstrare a probelor asupra valorilor rezistenței mecanice s-a apreciat prin determinări de rezistență la compresiune pe microprobele de mortar (seria A) păstrate în apă, respectiv în soluție de NaCl 10%, timp de 90 zile. Modificările de rezistență s-au calculat cu formula:

$$\Delta R = [(R_{\text{apă}} - R_{\text{sol}}) / R_{\text{apă}}] * 100 (\%)$$

în care:

$R_{\text{apă}}$  = rezistența la compresiune a probelor păstrate în apă;

$R_{\text{sol}}$  = rezistența la compresiune a probelor păstrate în soluție de NaCl 10%.

### 3. Rezultate și interpretări

#### 3.1. Influența caracteristicilor compoziționale asupra rezistenței la solicitări ciclice de îngheț-dezghet

Solicitarea ciclică la îngheț-dezghet a probelor de mortar, determină deteriorarea acestora și se concretizează prin:

- distrugerea stratului superficial (deteriorări de tip "pop-out") fie ca urmare a distrugerii granulelor de agregat aflate la suprafața probei de mortar sau ca urmare a umflării agregatului (în care s-a infiltrat apă) și distrugerii stratului de piatră de

Series I : 7 days in humid air (R.H. 85%) + 4 days immersed in water;

Series II : 7 days in humid air (R.H. 85%) + 4 days immersed in NaCl (10%) solution.

Subsequent the mortar specimens were subjected to freeze-thaw cycles as follows:

- freezing, in air, at  $-18\pm 2^{\circ}\text{C}$  for 12 hours;
- thawing at  $+18\pm 2^{\circ}\text{C}$  for 12 hours in water (or NaCl solution).

After 10, 20, 40 and 60 freeze-thaw cycles the specimens were subjected to:

- ❖ visual assessment of the specimens deterioration;
- ❖ compressive strength modification/change:

$$\Delta R = [R_i - R_n] / R_i \times 100 (\%) \text{ were:}$$

$R_n$  = compressive strength of the specimens after n cycles of freezing and thawing;

$R_i$  = compressive strength of the specimens cured in water for the same time;

- ❖ SEM analysis of the mortar specimen surfaces (in fracture).

To assess the hydration degree of the binders after 7 days of hydration (curing time of the mortar specimens prior to freeze-thaw cycles) X Ray Diffraction (XRD) analysis were performed on pastes (water to binder ratio of 0.4) cured in humid air (R.H. 85%). The hydration degree was calculated with the following formula:

$$Gt C_3S = (I_o - I_t / I_o) * 100 (\%)$$

were:

$I_o$  = intensity of  $C_3S$  XRD peak ( $1.76\text{\AA}$ ) on XRD spectrum of anhydrous cement;

$I_t$  = intensity of  $C_3S$  XRD peak ( $1.76\text{\AA}$ ) on XRD spectrum cement paste cured for 7 days.

The influence of curing conditions on the compressive strength values was assessed by compressive strength tests on mortar specimens (series A) cured for 90 days in water and NaCl 10% solution, respectively. Mechanical strength changes were calculated with the formula:

$$\Delta R = [(R_{\text{water}} - R_{\text{sol}}) / R_{\text{water}}] * 100 (\%)$$

were:

$R_{\text{water}}$  = compressive strength of the mortar specimens cured in water;

$R_{\text{sol}}$  = compressive strength of the mortar specimens cured in water NaCl 10% solution.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Influence of the binders composition on the freeze-thaw resistance

Freeze thaw cycles of the mortar specimens determine their deterioration by:

- destruction of the superficial layer ("pop-out" deterioration) due to the destruction of the aggregate grains present at the surface of the mortar specimens or due to the aggregate swelling (consequence of water infiltration) and destruction of the hardened cement layer present on the specimen surface – figure 1a;

ciment aflat deasupra acestuia (figura 1a);

- distrugerea colțurilor, muchiilor și ulterior a suprafeței epruvetelor prin formarea de fisuri în toată masa probei de mortar (figura 1b).

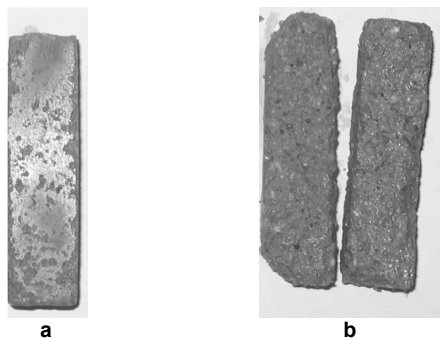


Fig. 1 - Distrugerea probelor de mortar (CL) ca urmare a solicitărilor de îngheț-dezgheț (60 cicluri) în: a) apă; b) soluție NaCl 10%/Mortar specimens (CL) deterioration by freeze-thaw (60 cycles) in: a) water; b) NaCl solution (10%).

În figurile 2 și 3 se prezintă variația de rezistență a probelor de mortar, preparate cu diferitele tipuri de lianți studiați, în funcție de numărul de cicluri de îngheț-dezgheț la care au fost supuse.

Din datele prezentate se constată că în cazul probei de mortar pe bază de ciment (C) și pe bază de ciment cu filer calcaros (CL) solicitările ciclice la îngheț-dezgheț în absența sărurilor de dezghețare, nu au un efect negativ important – au loc creșteri ale rezistenței la compresiune până la 40 cicluri. Accelerarea procesului de hidratare a cimentului, densificarea matricii liante și reducerea porozității capilare, în cazul mortarelor cu filer calcaros (CL) [2], pot avea o influență benefică asupra comportării la solicitări ciclice de îngheț-dezgheț.

- destruction of the corners, edges and surfaces of the mortar specimens due to the formation of a network of cracks – figure 1b.

In figures 2 and 3 are presented the strength changes recorded for mortar specimens prepared with different binders vs. the number of freeze-thaw cycles.

As can be seen from figures 2 and 3, a small strength increase was recorded for the mortar specimens based on portland cement (C) and cement with limestone filler (CL) up to 40 freeze-thaw (F&T) cycles. This increase can be due to the acceleration of the cement hydration process in the presence of limestone filler, as well as the densification of the binding matrix and reduction of capillary pores [2].

Mortar specimens based on cement with slag (CZ) present important strength losses starting with 20 F&T cycles. A possible explanation for this decrease is the lower cement hydration speed as compared with the normal portland cement and consequently the presence of higher quantities of “free” water (not bound in hydrates) [5].

Moreover, due to the carbonation of the main hydration products i.e. calcium silicate hydrates (C-S-H) the texture of this type of mortars is coarser as compared with the mortar based on normal portland cement. C-S-H carbonation leads after Stark and Ludwig [1], to the formation of a porous silica gel and explains the coarser structure of these specimens.

The data presented in figure 3 suggests a similar behaviour of the specimens with volcanic tuff (CT and CLT) for which important strength losses were recorded even for small numbers of F&T cycles. In the systems with volcanic tuff the speed of hydration processes is higher as

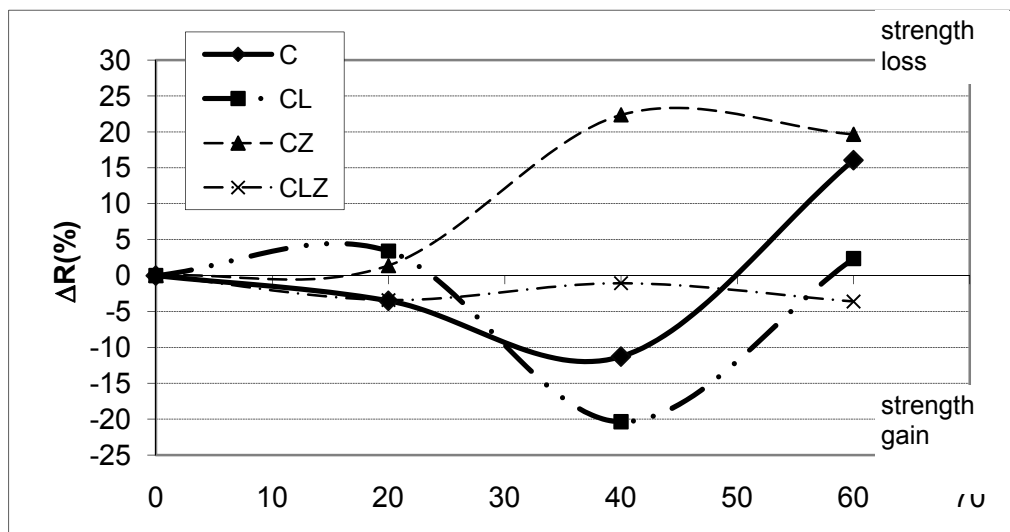


Fig 2 - Variația de rezistență a probelor (apă/liant=0,5) păstrate în apă și supuse ciclurilor de îngheț-dezgheț: C- ciment portland; CL- ciment portland cu 20% filer calcaros; CZ- ciment portland cu 20% zgură; CLZ- ciment portland cu 10% filer calcaros și 10% zgură/ Strength change of mortar specimens with water/binder ratio=0.5 cured in water and subjected to freeze-thaw cycles/ C- portland cement; CL- Portland cement with 20% limestone filler; CZ-Portland cement with 20% slag; CLZ- Portland cement with 10% limestone filler and 10% slag.

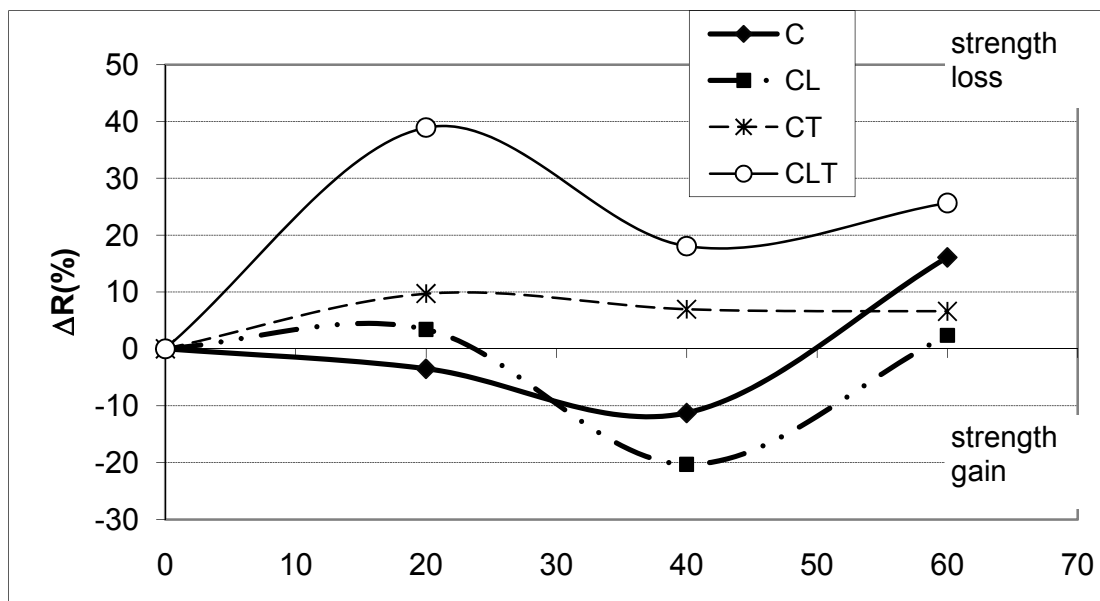


Fig. 3 - Variația de rezistență a probelor (apă/liant=0,5) păstrate în apă și supuse ciclurilor de îngheț-dezghet; C- ciment portland; CL- ciment portland cu 20% filler calcaros; CT- ciment portland cu 20% tuf ; CLT- ciment portland cu 10% filler calcaros și 10% tuf. Strength change of mortar specimens with water/binder ratio=0.5 cured in water and subjected to freeze-thaw cycles/ C- portland cement; CL- portland cement with 20% limestone filler; CT-portland cement with 20% volcanic tuff; CLT- portland cement with 10% limestone filler and 10% volcanic tuff.

Proba de mortar pe bază de ciment cu zgură (CZ) prezintă pierderi de rezistență importante începând cu 20 cicluri. O posibilă explicație pentru această scădere de rezistență o poate constitui viteza mai mică de hidratare în cazul acestui ciment mixt comparativ cu cimentul portland unitar și în consecință prezența unei cantități mai mari de apă nelegată chimic în probele de mortar [5]. Mai mult, ca urmare a carbonatării, probele de mortar, pe bază de ciment mixt cu zgură, au o textură mai grosieră comparativ cu mortarele pe bază de ciment portland, fapt explicat de Stark și Ludwig [1] prin formarea unui gel de silice poros rezultat prin carbonatarea hidrosilicaților de calciu (C-S-H), prezenți în proporție mai mare în piatra de ciment cu zgură.

Datele prezentate în figura 3 sugerează o comportare similară în cazul probelor cu tuf vulcanic (CT și CLT) pentru care se constată pierderi de rezistență încă de la începutul solicitărilor ciclice de îngheț-dezghet. În sistemele liante cu tuf vulcanic cinetica proceselor de hidratare este ceva mai mare comparativ cu cea din sistemul cu zgură dar cu toate acestea rămâne mai mică comparativ cu cazul cimentului portland unitar [2]. În plus, în aceste sisteme se formează o cantitate mai mare de hidrosilicați de calciu (prin reacția puzzolanică) comparativ cu cimentul unitar sau cel mixt, cu zgură, deci carbonatarea acestor faze va determina formarea gelului de silice poros, cu efecte negative asupra rezistenței lor la îngheț-dezghet.

În cazul mortarelor pe bază de ciment compozit cu filler calcaros și zgură – CLZ, se constată o comportare mai bună la solicitări ciclice de îngheț-dezghet (pierderi mai mici de rezistență)

compared with the system with slag but is still smaller as compared with the system based on normal portland cement [2]. Moreover in these systems a higher quantity of calcium silicate hydrates is formed (by pozzolanic reaction) as compared with the normal portland cement or the cement with slag additions. In this case the carbonation of the C-S-H will determine the formation of porous silica gel with negative consequences on mortar's frost resistance.

For the mortars with composite cement with limestone filler and slag – CLZ, the strength losses are smaller as compared with blended cement CZ. This can be due to the synergic effect of the both additions (limestone filler and slag) on the cement's hardening process as well as on its main properties [2].

Figures 4 and 5 present the influence on the frost resistance of the complex admixture (DISAN - fluidizer and air entrained).

As it can be seen DIASN has a different influence on the values of freeze-thaw resistance depending on the hardening time i.e. number of F&T cycles:

- for short hardening periods (20 cycles) the compressive strength losses are, in general, smaller as compared with those recorded for the specimen without admixture, mainly due to the lower values of the cement's hydration degree (see fig. 6);

- for longer hardening periods, the DISAN presence in mortars have a positive influence on the frost resistance i.e. the strength losses after 60 cycles are smaller as compared with the reference specimen. This improvement of the frost resistance can be due to the cement hydration

comparativ cu mortarul pe bază de liant micst (CZ). Această comportare se poate explica prin efectul sinergic determinat de cele două adaosuri (filer calcaros și zgură) asupra procesului de întărire și a principalelor proprietăți ale cimentului [2].

În figurile 4 și 5 se prezintă influența pe care o are utilizarea aditivului mixt DISAN (cu efect fluidifiant și antrenor de aer) asupra rezistenței la îngheț-dezgheț a diferitelor sisteme liante studiate.

progress and formation of an adequate hardening structure with small pores not – interconnected [6].

The values of  $C_3S$  transformation degree provide information regarding cement hydration processes; cement's transformation degree is one of the main factors affecting freeze-thaw resistance and according to Stark and Ludwig [1] lower values of this one (smaller than 60%) increases the cement stone capillary porosity and the F&T resistance is reduced. As can be seen

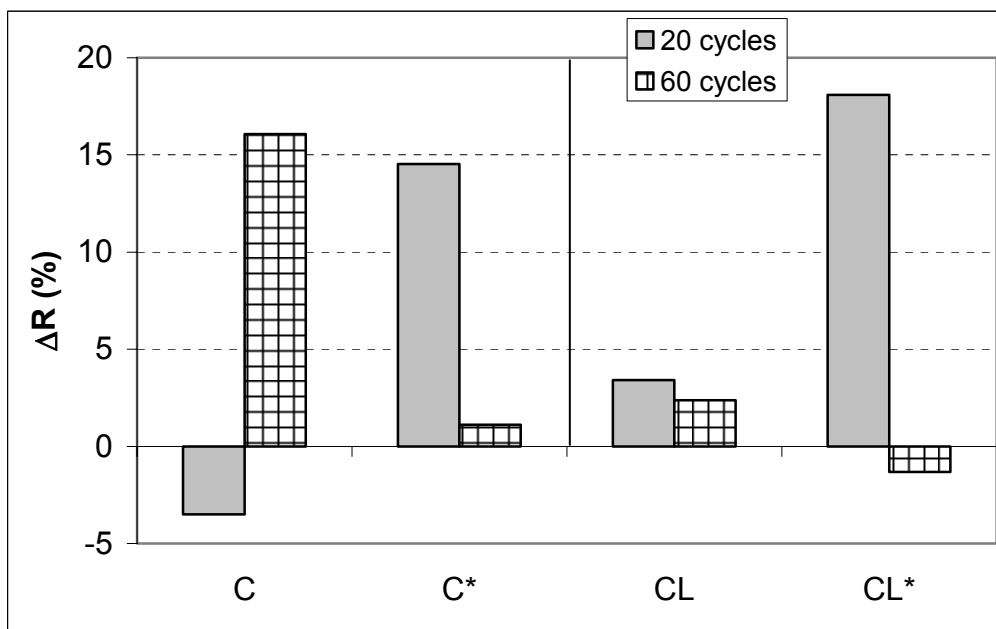


Fig. 4 - Variația de rezistență a probelor de ciment portland (C), respectiv ciment portland cu 20% filer calcaros (CL) cu raport apă/liant=0,5 și a acelorași compoziții cu 0,3% DISAN (C\* și CL\*) preparate cu raport apă/liant=0,4/ Strength change of mortar specimens based on portland cement (C), portland cement with 20% limestone filler (CL) with water to binder ratio 0.5 and the same compositions with 0.3% DISAN (C\* și CL\*) with water to binder ratio 0.4.

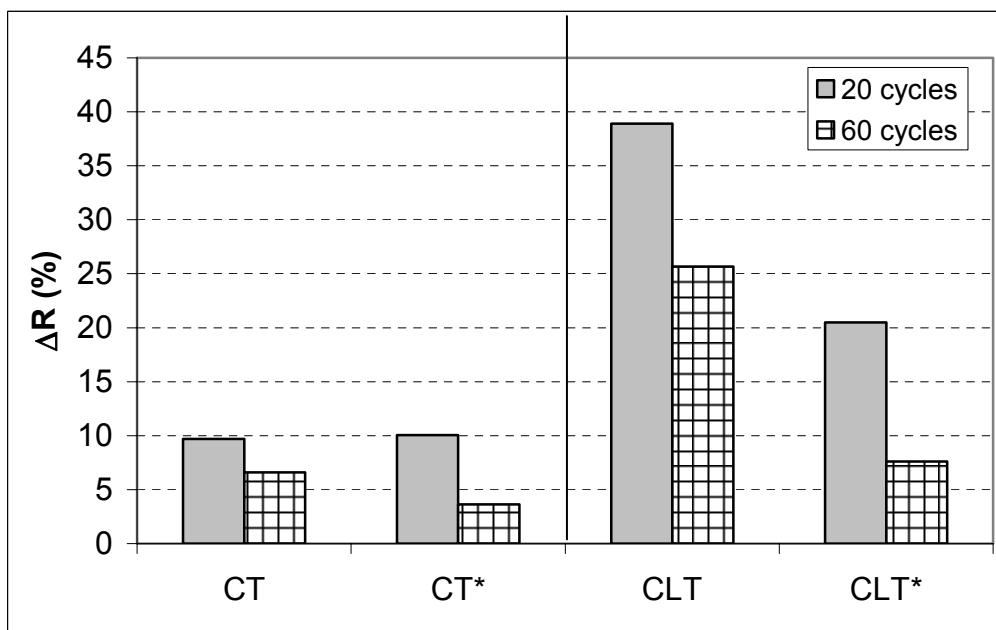


Fig. 5 - Variația rezistenței la compresiune a probelor de ciment portland cu 20% tuf vulcanic (CT), respectiv ciment portland cu 10% filer calcaros și 10% tuf vulcanic (CLT) cu raport apă/liant=0,5 și a acelorași compoziții cu 0,3 % DISAN (CT\* și CLT\*) preparate cu raport apă/liant=0,4/ Strength change of mortar specimens based on portland cement with 20% volcanic tuff (CT), Portland cement with 10% limestone filler and 10% volcanic tuff (CLT) with water to binder ratio 0.5 and the same compositions with 0.3% DISAN (CT\* și CLT\*) with water to binder ratio 0.4.

Se constată o influență diferită a DISAN-ului asupra rezistenței la îngheț-dezghet, în corelare cu perioada de întărire (numărul de cicluri de îngheț-dezghet):

- la perioade scurte de timp (20 cicluri) pierderile de rezistență pentru probele preparate cu DISAN sunt în general mai mari comparativ cu cele înregistrate în cazul probei fără aditiv, în principal ca urmare a reducerii gradului de hidratare a liantului (vezi fig. 6);

- la perioade mai îndelungate de întărire, prezența DISAN-ului exercită un efect benefic (corespunzătoare unui număr de 60 cicluri), în sensul reducerii pierderilor de rezistență la solicitări ciclice de îngheț-dezghet. Această îmbunătățire a rezistenței la gelivitate, la perioade mai îndelungate de timp, se poate datora avansării procesului de hidratare și formării unei structuri adecvate cu pori mici închiși, determinată în principal de efectul antrenor de aer al DISAN-ului [6].

În figura 6 se prezintă variația gradului de transformare a silicatului tricalcic, o măsură indirectă de apreciere a gradului de hidratare a cimentului. Gradul de transformare a cimentului reprezintă unul din factorii majori de influență a rezistenței la gelivitate; valori mai mici de 60% ale gradului de hidratare, porozitatea capilară a pietrei de ciment este accentuată și rezistența la solicitări ciclice de îngheț-dezghet este redusă [1]. Din datele prezentate, se poate constata că în cazul probelor fără DISAN, gradul de transformare după 7 zile de hidratare are, pentru toate probele studiate, valori mai mari de 60%. În cazul introducerii în sistemul liant a aditivului DISAN, gradul de transformare are valori mai mici, pentru toate compozițiile studiate, ca urmare a scăderii vitezei procesului de hidratare a cimentului – în prezența aditivului DISAN la suprafața granulelor de ciment se formează o peliculă impermeabilă care frânează hidratarea acestora [6].

### 3.2. Influența caracteristicilor compoziționale asupra rezistenței la solicitări ciclice de îngheț-dezghet în prezența unei sări de dezghetare (NaCl 10%)

Solicitările ciclice de îngheț-dezghet în

from fig. 6 the  $C_3S$  transformation degree after 7 days is smaller in the specimens with DISAN content, due to the delay of cement hydration in its presence [6].

### 3.2. Influence of the binders composition on the freeze-thaw resistance in the presence of de-icing salt (NaCl 10%)

The freeze-thaw cycles in the presence of de-icing salt (NaCl 10%) determine an intensification of the specimens degradation processes (fig.7). The increase of the degradation process in the presence of NaCl solution is due to the increase of the specimen microscopic deterioration through diffusion and osmosis processes [1].

In figures 8 and 9 are presented information obtained by the visual assessment of mortar specimens prepared with/without DISAN subjected to freeze-thaw cycles in NaCl solution. As it can be seen, the increase of the number of F&T cycles determines the degradation of specimens – for the mortar with 10% limestone filler (CL) partial destruction of the specimens is recorded after 60 cycles. The binder composition (binary or ternary blended) and the nature of the additions play also an important role in mortar's frost resistance; for the specimens with slag (CZ) and volcanic tuff (CT) the deterioration processes is noticed visually after a higher number of freeze-thaw cycles as compared with the mortars containing limestone filler. Composite cement with limestone filler and volcanic tuff exhibit a lower speed of degradation as compared with the mortar containing only blended cement with limestone filler.

For the mortar specimens prepared with lower water to binder ratio (0.4) and DISAN (fig. 9) the specimens' deterioration proceed with a lower speed as compared with those with same admixtures but prepared with a higher w/b ratio (0.5). This behaviour can be explained by the decrease of the number of bigger pores and the increase of the number of smaller pores (below 30  $\mu\text{m}$ ) [5,6].

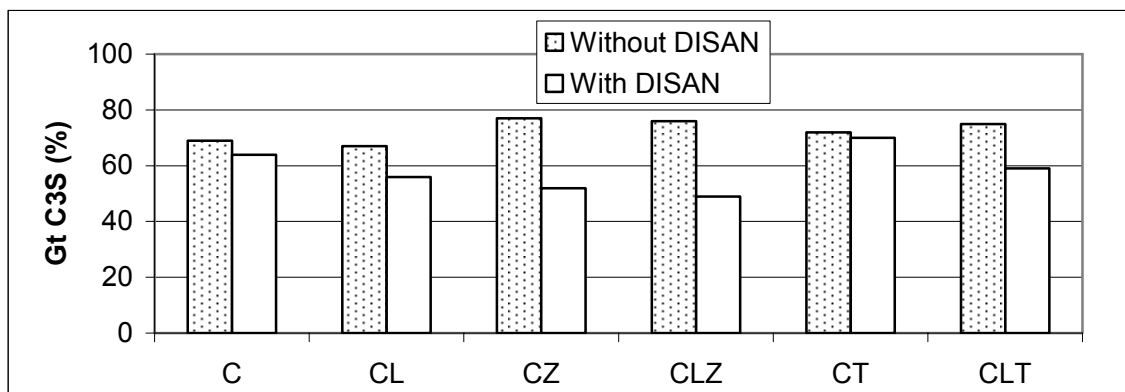


Fig. 6 - Grad de transformare a  $C_3S$  în probe cu/fără DISAN după 7 zile de hidratare/  $C_3S$  transformation degree in specimens with/without DISAN after 7 days of hydration.

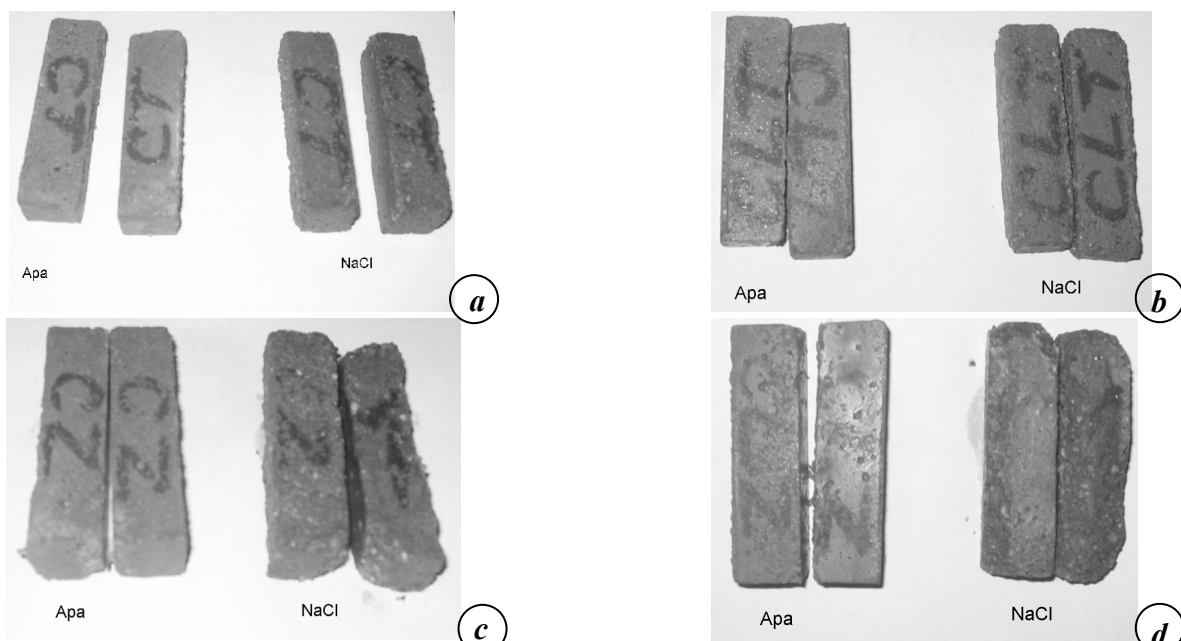


Fig. 7 - Aspectul probelor de mortar după 60 de cicluri de îngheț-dezgheț în apă și soluție de NaCl: a) CT; b) CLT c) CZ; d) CLZ/ Visual aspect of mortar specimens after 60 freeze-thaw cycles in water and in NaCl solution

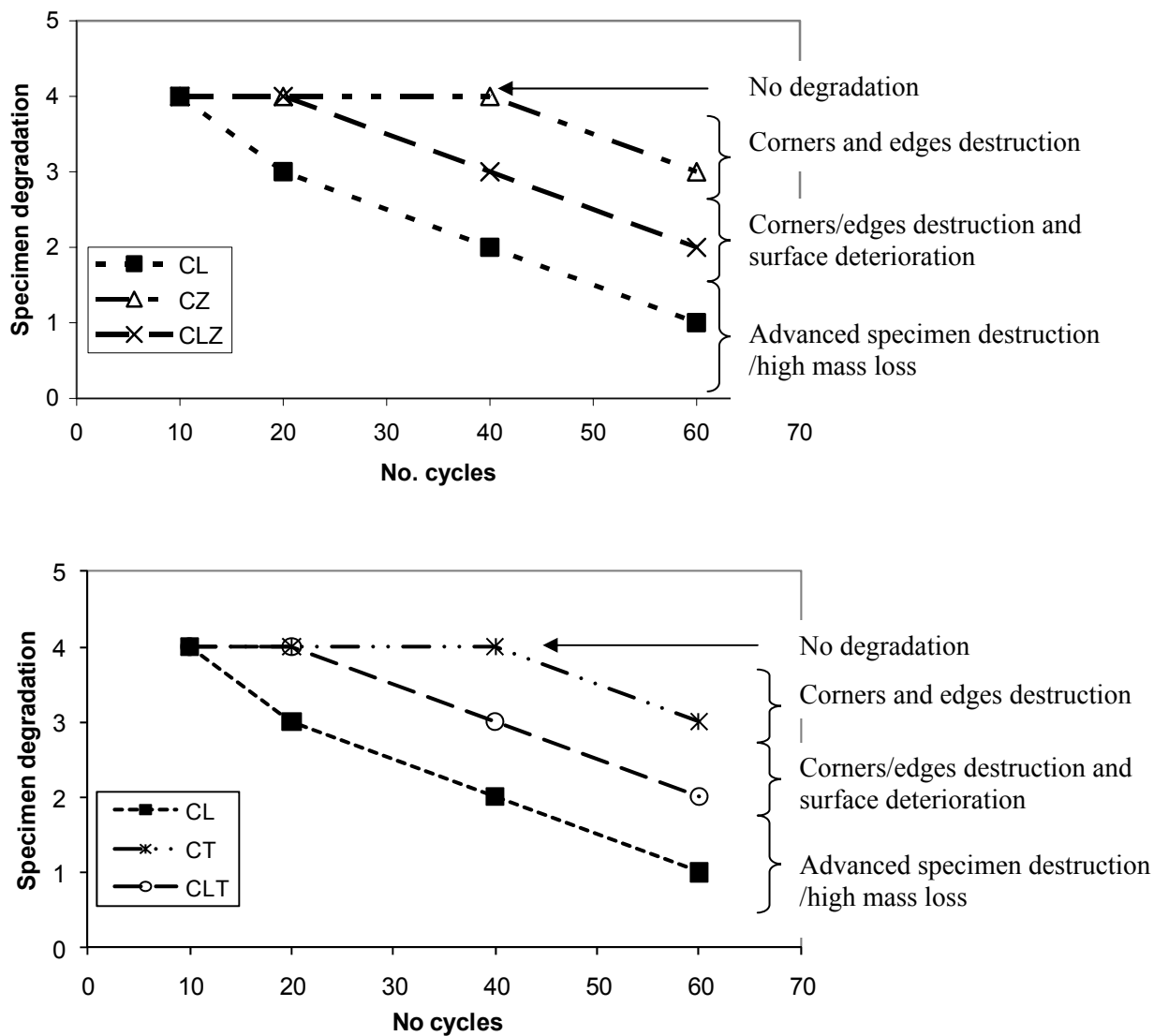


Fig. 8 - Degradarea probelor de mortar cu raport apă/liant=0,5/ Degradation of mortar specimens with water to binder ratio 0.5.



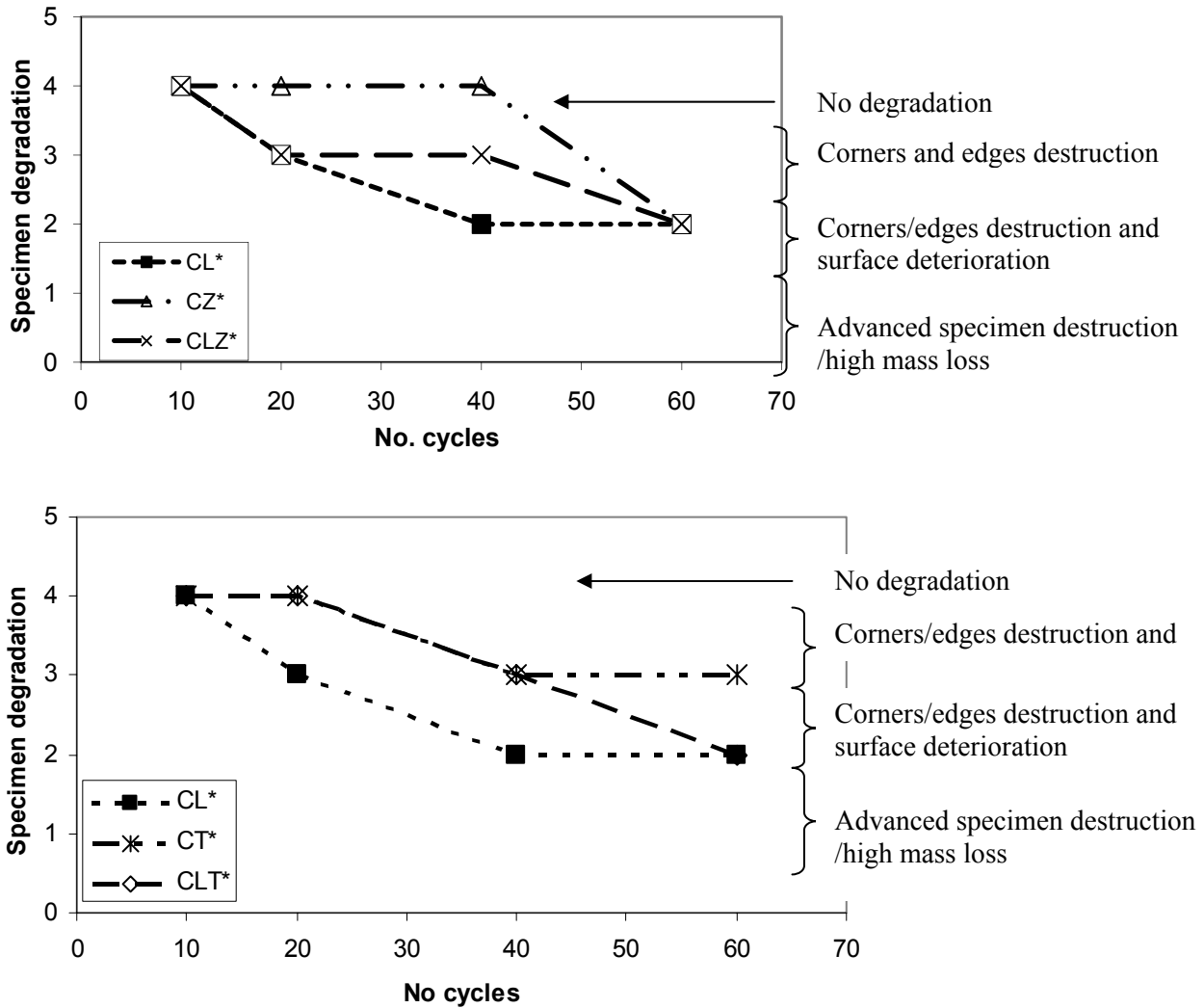


Fig. 9 - Degradarea probelor de mortar cu raport apă/liant=0,4, preparate cu 0,3% DISAN/ Degradation of mortar specimens with 0.3% DISAN and with water to binder ratio 0.4.

prezența sărurilor de dezghețare (NaCl) determină o degradare mai rapidă a probelor, comparativ cu cazul solicitărilor în prezența apei.

În figura 7 se prezintă aspectul unor probe de mortar (cu diferite matrici liante) după 60 de cicluri de îngheț-dezgeț în absența/prezența soluției de dezghețare (NaCl 10%). Se poate constata o degradare mai avansată în cazul probelor păstrate în soluții de săruri de dezghețare. Efectul nociv al sărurilor de dezghețare asupra rezistenței la gelivitate se poate explica prin creșterea ponderii mecanismului deteriorării la nivel microscopic prin fenomene de difuzie și osmoză [1].

În figurile 8 și 9 se prezintă schematic evoluția procesului de degradare a probelor preparate cu/fără aditiv DISAN.

Se poate constata că, la creșterea numărului de cicluri de îngheț-dezgeț, deteriorarea probelor avansează, ajungându-se în cazul probelor cu filler calcaros (CL) la distrugerea lor parțială. Tipul liantului (ciment mixt sau de tip

In SEM micrographs, presented in fig 10, AFt needle like crystals can be identified in the spaces between grains and in the interior of one pore. This is in good correlation with Stark and Ludwig data [1,7]; according to these authors lower temperatures favours the formation of ettringite (AFt) and AFm( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) conversion in AFt ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ). Pores blocking due to AFt fine needle-like crystals has a negative influence on the frost resistance of this specimen – C.

Strength losses are recorded for all the specimens subjected to F&T cycles (fig. 11 and 12). A better frost resistance in the presence of de-icing salts is recorded for the mortar specimens with slag (CZ) and volcanic tuff (CT) additions, for which the strength losses after 20 cycles are smaller as compared with the specimens with normal portland cement. A possible explanation of CZ and CT mortars better frost resistance can be due to the increase of the compressive strength of these specimens if cured for 90 days in NaCl

compozit) și natura adaosurilor folosite, joacă, de asemenea, un rol important în rezistența probelor de mortar la solicitări ciclice de îngheț-dezgheț; pentru cimenturi mixte cu zgură (CZ) și tuf vulcanic (CT) se constată apariția fenomenelor de deteriorare după un număr mai mare de cicluri comparativ cu mortarul pe bază de ciment cu filer calcaros (CL). Cimenturile de tip compozit cu filer calcaros și adaosuri de zgură, respectiv tuf vulcanic prezintă, în general, o evoluție mai lentă a procesului de deteriorare, comparativ cu cele cu filer calcaros (CL).

În cazul compozițiilor cu DISAN (fig. 9) se constată o deteriorare mai lentă a probelor, inclusiv a celor cu filer calcaros (vezi CL\* comparativ cu CL), ca urmare a scăderii numărului de pori cu dimensiuni mai mari (prin reducerea raportului apă/liant) și creșterea numărului de pori mici și uniform distribuiți în matricea liantă (efect al antrenării de aer)[5,6].

În microfotografiile SEM prezentate în figura 10, se pot observa cristalele aciculare de etringit formate în spațiile dintre granule (a) precum și în interiorul unui por (b). Acest lucru confirmă datele lui Stark și Ludwig [1,7] care constată o bună stabilitate a fazei hidratate AFt (etringit) la solicitări ciclice de îngheț-dezgheț și transformarea fazei monosulfatate (AFm) în etringit (AFt), în cimenturile supuse unor astfel de solicitări.

Colmatarea porilor prin cristalizarea etringitului exercită o influență negativă asupra rezistenței la solicitări ciclice de îngheț-dezgheț [1], ilustrată și de pierderile de rezistență ale probei C.

Se constată pierderi de rezistență în cazul tuturor probelor păstrate în soluția de NaCl care au fost supuse unor solicitări ciclice de îngheț-dezgheț (fig. 11 și 12). O comportare bună la solicitarea de îngheț-dezgheț în prezența clorurii de sodiu o au mortarele pe bază de ciment portland cu zgură (CZ- fig.11) și cu tuf vulcanic (CT-fig. 12) pentru care se înregistrează, după 20 cicluri de îngheț-dezgheț, scăderi de rezistență mai mici comparativ cu probele de mortar pe bază de ciment portland.

O posibilă explicație a comportării mai bune a compozițiilor cu zgură și tuf vulcanic o pot constitui creștererile de rezistență constatate pentru aceste probe (CT și CZ) la păstrarea timp de 90 zile în soluții de NaCl (fig.13) datorate foarte probabil activării alcaline a adaosului cimentoid (zgură) sau a celui hidraulic activ (tuf).

În figurile 14 - 16 se prezintă efectul determinat de prezența aditivului mixt DISAN asupra rezistenței la gelivitate a probelor cu diferite matrici liante. Se poate constata o comportare similară cu cea constatată în lipsa sărurilor de dezghețare și anume, un efect negativ al utilizării DISAN-ului în cazul unui număr mai mic de cicluri de solicitare, în corelare cu gradul mai mic de hidratare a liantului în astfel de sisteme, precum și un efect diferit, benefic pentru un număr mai mare de cicluri (60 cicluri).

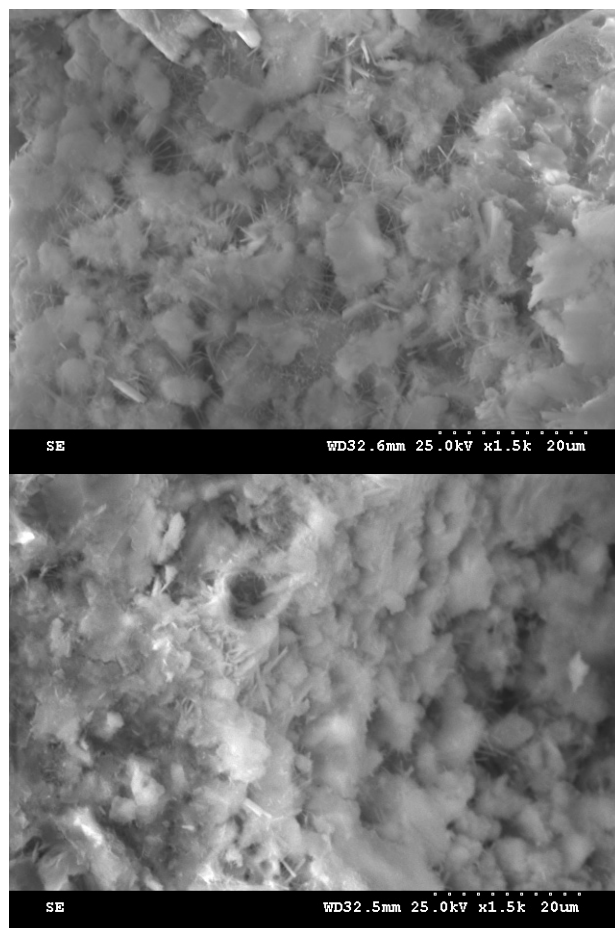


Fig.10 - Microfotografiile SEM ale probei C supusă la solicitări ciclice de îngheț-dezgheț (60 cicluri) în prezența clorurii de sodiu: a) cristale de etringit; b) por capilar/ SEM micrographs of mortar specimen C subjected to 60 freeze-thaw cycles, in NaCl solution: a) ettringite crystals; b) capillary pore.

solution (fig.13) most probably due to the alkaline activation of slag or volcanic tuff.

In figures 14 - 16 is presented the effect of DISAN admixture used for mortar preparation on frost resistance in the presence of de-icing salt (NaCl). As it can be noticed the DISAN effect is similar with the case presented earlier (in the absence of de-icing salt) i.e. a negative effect for a smaller number of F&T cycles correlated with lower values of cement hydration degree. For a higher value of freeze-thaw cycles (60) the specimens with DISAN have lower strength losses.

#### 4. Conclusions

The following conclusion can be formulated based on the results obtained in this study:

- The mortars and concretes subjected to freeze-thaw cycles can reach different stages of degradation in correlation with the nature of binding matrix and the types of additives and admixtures used for mortar preparation;

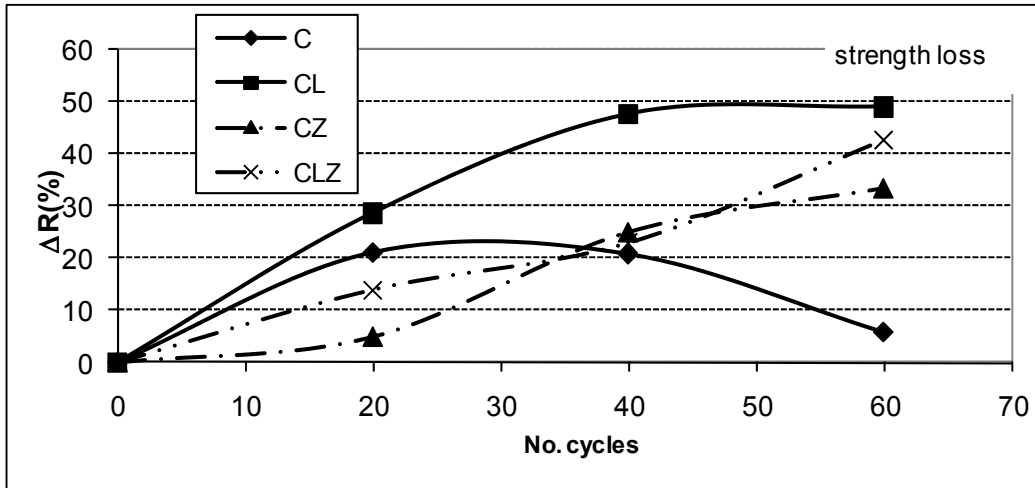


Fig. 11 - Variația de rezistență a probelor de mortar (apă/liant=0,5) păstrate în soluție de NaCl (10%) și supuse ciclurilor de îngheț-dezghet; C- ciment portland; CL- ciment portland cu 20% filler calcaros; CZ- ciment portland cu 20% zgură; CLZ- ciment portland cu 10% filler calcaros și 10% zgură/ Strength loss of mortar specimens with water to binder =0.5, cured in NaCl solution (10%) and subjected to freeze-thaw cycles; C- Portland cement; CL-Portland cement with 20% limestone filler; CZ- Portland cement with 20% slag; CLZ- Portland cement with 10% limestone filler and 10% slag.

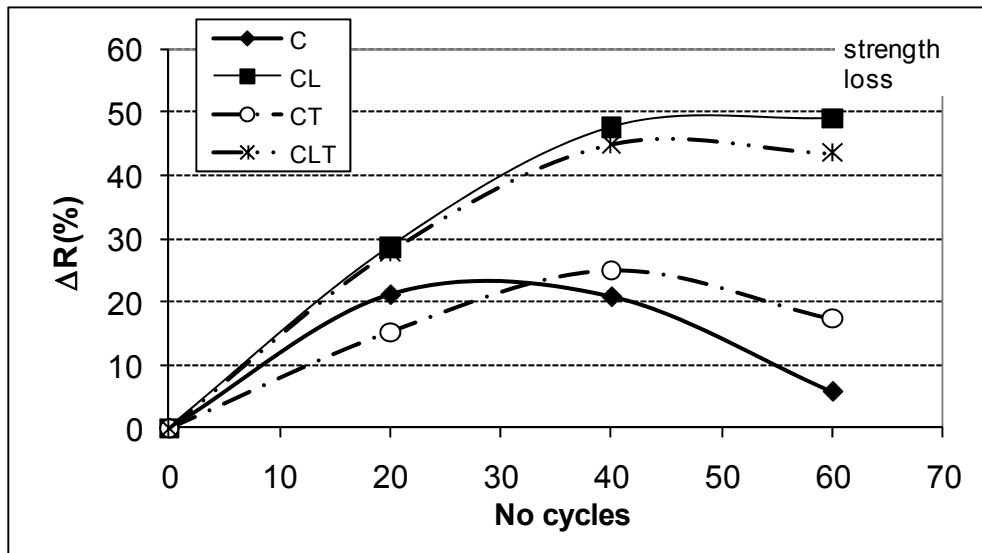


Fig.12 - Variația de rezistență a probelor (apă/liant=0,5) păstrate în soluție de NaCl (10%) și supuse ciclurilor de îngheț-dezghet; C- ciment portland; CL- ciment portland cu 20% filler calcaros; CT- ciment portland cu 20% tuf; CLT- ciment portland cu 10% filler calcaros și 10% tuf/ Strength loss of mortar specimens with water to binder =0.5, cured in NaCl solution (10%) and subjected to freeze-thaw cycles; C- Portland cement; CL-Portland cement with 20% limestone filler; CT- Portland cement with 20% volcanic tuff; CLT- Portland cement with 10% limestone filler and 10% volcanic tuff.

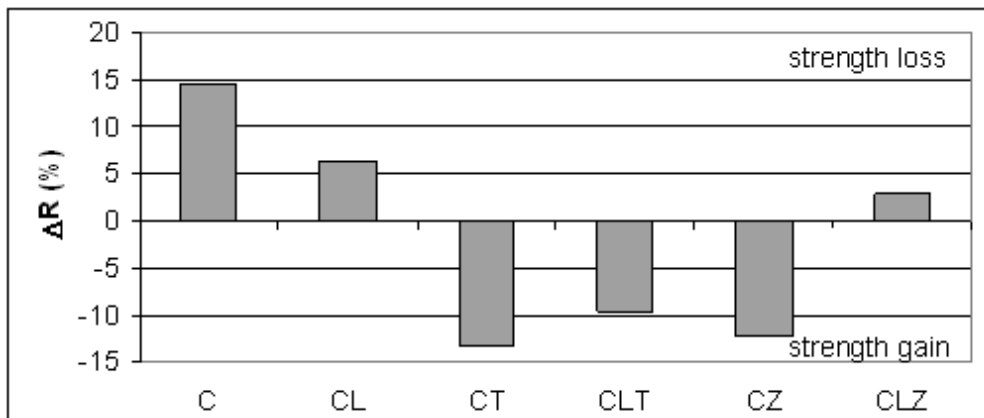


Fig. 13 - Modificările de rezistență la compresiune a unor probe de mortar păstrate în soluție de NaCl (10%) timp de 90 zile.  $\Delta R = [(R_{ap\acute{a}} - R_{sol}) / R_{ap\acute{a}}] * 100$  (%) / Strength changes of mortar specimens cured in NaCl solution (10%) for 90 days,  $\Delta R = [(R_{water} - R_{sol}) / R_{water}] * 100$  (%).

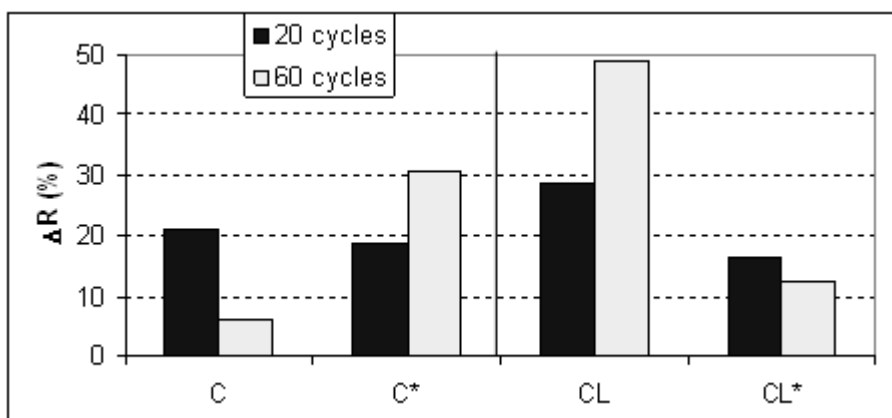


Fig. 14 - Influența folosirii aditivului mixt DISAN asupra rezistenței la gelivitate după 20, respectiv 60 cicluri de solicitări de îngheț-dezgheț: C- ciment portland ( $a/l=0,5$ ); C\*- ciment portland cu 0,3 %DISAN ( $a/l=0,4$ ) ; CL – ciment portland cu 20% filer calcaros ( $a/l=0,5$ ); CL\*-ciment portland cu 20% filer calcaros și 0,3% DISAN ( $a/l=0,4$ ) / DISAN influence on the compressive strength of mortar specimens subjected to 20 and 60 freeze-thaw cycles: C- Portland cement ( $w/b=0,5$ ); C\*- Portland cement with 0.3 %DISAN ( $w/b=0,4$ ) ; CL – Portland cement with 20% limestone filler ( $w/b=0,5$ ); CL\*- Portland cement with 20% limestone filler and 0.3% DISAN ( $w/b=0,4$ ).

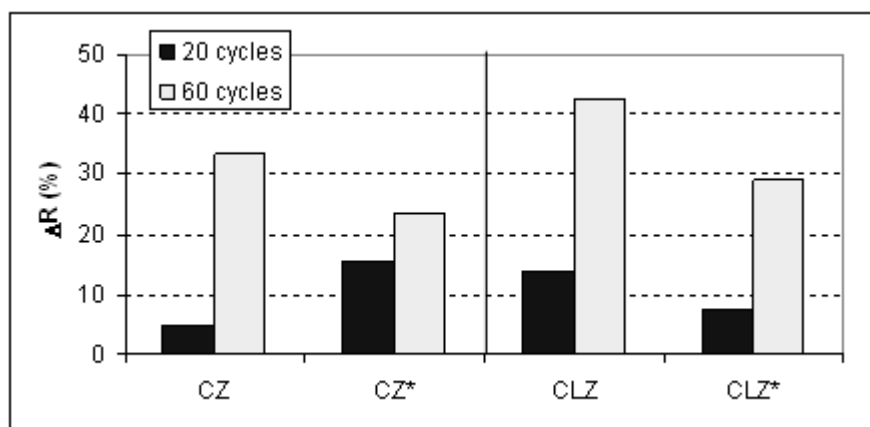


Fig. 15 - Influența folosirii aditivului mixt DISAN asupra rezistenței la gelivitate după 20, respectiv 60 cicluri de solicitări de îngheț-dezgheț: CZ- ciment portland cu 20% zgură ( $a/l=0,5$ ); CZ\*- CZ cu 0,3%DISAN ( $a/l=0,4$ ) ; CLZ – ciment portland cu 10% zgură și 10% filer calcaros ( $a/l=0,5$ ); CLZ\*-CLZ și 0,3% DISAN ( $a/l=0,4$ ) / DISAN influence on the compressive strength of mortar specimens subjected to 20 and 60 freeze-thaw cycles: CZ- Portland cement with 20% slag ( $w/b=0,5$ ); CZ\*- CZ with 0.3 %DISAN ( $w/b=0,4$ ) ; CLZ – Portland cement with 10% limestone filler and 10% slag ( $w/b=0,5$ ); CLZ\* - CLZ with 0.3% DISAN ( $w/b=0,4$ ).

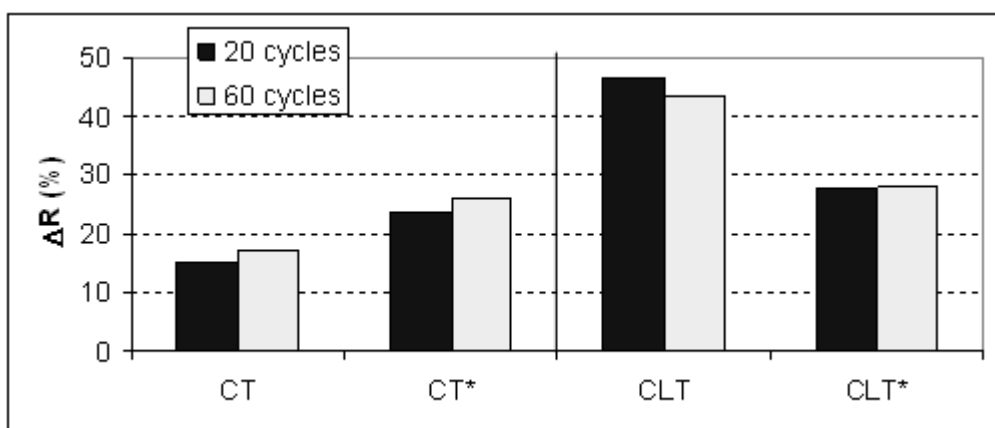


Fig.16 - Influența folosirii aditivului mixt DISAN asupra rezistenței la gelivitate după 20, respectiv 60 cicluri de solicitări de îngheț-dezgheț: CT- ciment portland cu 20% tuf ( $a/l=0,5$ ); CT\*- CT cu 0,3%DISAN ( $a/l=0,4$ ) ; CLT – ciment portland cu 10% tuf și 10%filer calcaros ( $a/l=0,5$ ); CLT\*-CLT și 0,3% DISAN ( $a/l=0,4$ ) /DISAN influence on the compressive strength of mortar specimens subjected to 20 and 60 freeze-thaw cycles: CT-Portland cement with 20% volcanic tuff ( $w/b=0,5$ ); CT\*- CT with 0.3 %DISAN ( $w/b=0,4$ ) ; CLT – Portland cement with 10% limestone filler and 10% volcanic tuff ( $w/b=0,5$ ); CLT\* - CLT with 0.3% DISAN ( $w/b=0,4$ )

#### 4. Concluzii

Datele prezentate în această lucrare ne permit formularea următoarelor concluzii:

- Mortarele și betoanele supuse solicitărilor ciclice de îngheț-dezgeț pot atinge diferite stadii de deteriorare în corelare cu numărul de cicluri de îngheț-dezgeț la care au fost solicitate, natura matricii liante și tipul aditivilor folosiți la prepararea mortarului.

- Solicitățile ciclice de îngheț-dezgeț în prezența sărurilor de dezgețare determină o degradare mai avansată a probelor de mortar, ca urmare a intensificării proceselor de degradare la nivel microscopic – prin fenomene de difuzie și osmoză.

- În cazul solicitărilor la îngheț-dezgeț în prezența sărurilor de dezgețare (NaCl), lianții micști cu zgură și tuf vulcanic au avut o rezistență la gelivitate mai bună, comparativ cu cimentul mixt cu filer calcaros și în anumite cazuri chiar comparativ cu cimentul portland unitar.

- Mortarele preparate cu lianții de tip compozit, cu filer calcaros și zgură, respectiv tuf vulcanic, au avut o rezistență la gelivitate mai bună comparativ cu mortarul pe bază de ciment mixt cu filer calcaros, ca urmare a efectului sinergic determinat de cele două adaosuri atât asupra cineticii procesului de întărire a cimentului cât și asupra principalelor proprietăți (rezistență mecanică și porozitate).

- Utilizarea la prepararea mortarelor a unui aditiv mixt-DISAN (cu efect fluidifiant și antrenor de aer) a determinat o creștere a rezistenței la gelivitate în cazul unui număr mai mare de cicluri de îngheț-dezgeț.

#### REFERENCES

1. J.Stark and H.M. Ludwig, Concrete durability (in german) , BauPraxis, 2001
2. A.Bădănoiu, S.Stoleriu and G.Voicu, Mixed and composite cements with limestone filler, slag and volcanic tuff additions (in romanian), Revista de Chimie, 2007, **58** (3), 283.
3. A.Bădănoiu, G.Voicu and S.Stoleriu, The durability of blended cements subjected to the acid attack, Romanian Journal of Materials, 2009, **39** (3), 236.

- Freezing and thawing cycles in the presence of de-icing salt (NaCl) determines an increase of mortar specimens damage, due to the increase of the intensity of microscopic deterioration process – by diffusion and osmosis.

- Mortars based on blended cements with slag or volcanic tuff have a better frost resistance, in the presence of de-icing salt, as compared with the mortar based on cement with limestone addition and in some cases even with the mortar based on normal portland cement.

- Mortars based on composite cements (with limestone filler and slag or volcanic tuff additions) have a better freezing and thawing resistance as compared with those based on blended cement with limestone filler due to the synergic effect determined by slag or volcanic tuff on the kinetic of cement hardening process and on its main properties (compressive strength and porosity).

- The use of complex admixture DISAN (plasticizer and air-entrained) for mortar preparation determines an improvement of frost resistance especially for a higher number of freeze-thaw cycles.

\*\*\*\*\*

4. A.Bădănoiu, and G.Voicu, Sulfate resistance of binary and ternary blended cements, Romanian Journal of Materials, 2008, **38** (4), 271
5. S.E.Chidiac and D.K.Panesar, Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days, Cement and Concrete Composites, 2008, **30**, 63.
6. A.Bădănoiu, PhD Thesis, Hydration and hardening processes in complex binding systems containing silica fume, (in romanian), University Politehnica Bucharest, România, 1998.
7. J. Stark, and H.M.Ludwig, Freeze-thaw and freeze-deicing resistance of concrete containing cement rich in granulated blast furnace slag, ACI Materials Journal, 1997, January-February, 47.

\*\*\*\*\*