

COMPORTAREA UNOR LIANȚI CU CONȚINUT DE FILER CALCAROS ÎN SOLUȚIE DE $MgCl_2$

THE BEHAVIOUR OF SOME BLENDED CEMENTS CONTAINING LIMESTONE FILER EXPOSED INTO $MgCl_2$ SOLUTION

MARIA GEORGESCU^{1*}, NASTASIA SACA², GEORGETA VOICU

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

²Universitatea Tehnică de Construcții București, B-dul Lacul Tei nr. 124, sector 2, cod 020396, București, România

Comportarea cimenturilor cu adaos de filer calcaros în medii corozive reprezintă un aspect important pentru aprecierea durabilității betoanelor realizate cu astfel de lianți. Lucrarea prezintă aduce informații cu privire la comportarea cimenturilor cu 10-40% filer calcaros în contact cu o soluție de $MgCl_2$, având concentrația 5%.

Prin difracție de raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM) au fost evidențiate interacțiunile care au loc între matricea liantă și soluția agresivă. În urma acestor procese se formează noi hidrocompusi. Procesul corosiv se desfășoară progresiv de la suprafața probelor către interiorul acestora, ceea ce determină apariția unor deosebiri compoziționale și structurale între cele două zone.

Modificările determinate de procesele chimice în compoziția probelor de mortar în contact cu soluția de $MgCl_2$ au consecințe negative asupra rezistențelor mecanice, mai importante pe termen lung. Rezistența la coroziune a cimenturilor cu adaos de 10% filer calcaros păstrate în soluție de $MgCl_2$ este asemănătoare cimentului portland.

The behaviour of the blended cements containing limestone filler exposed to corrosive environment is important for the durability of the concretes made with such of binders. The paper brings information regarding the behaviour of some blended cements containing Portland cement with 10-40% limestone filler additions in contact with a 5% $MgCl_2$ solution.

The interaction processes between the binding matrices and $MgCl_2$ solution were assessed by XRD analysis and scanning electron microscopy (SEM). New types of hydrates are formed as a result of these processes. The interaction processes take place gradually from the surface of the samples to their inside, and determines compositional and structural differences between the two zones.

The changes determined by the chemical processes in the composition of the mortar samples in contact with $MgCl_2$ solution have negative consequences on their mechanical strengths, more important after longer periods of time. The behaviour of the blended cement containing 10% limestone filler exposed to $MgCl_2$ solution is similarly to those of Portland cement.

Keywords: limestone filler cements, chemical stability, electronic microscopy analysis, mechanical strength

1. Introducere

Utilizarea cimenturilor mixte cu conținut de filer calcaros, în betoane, este condiționată de durabilitatea acestora în condițiile expunerii în medii cu umiditate și temperaturi variabile (pozitive-negative) sau medii cu potențial efect coroziv. Astfel de medii, mai frecvent întâlnite, sunt cele cu conținut de sulfați sau cloruri.

Comportarea cimenturilor cu conținut de filer calcaros în contact cu medii sulfatice a constituit obiectul a numeroase cercetări [1-19]. Rezultatele multora din ele au confirmat formarea ca produs de reacție cu efect coroziv (prin expansiune) a thaumasitului – $CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaSiO_3 \cdot 15 H_2O$ [2, 6-14, 16, 18, 19], temperaturile scăzute ($\leq 5^\circ C$) constituind un factor favorizant pentru aceasta.

Mai puțin studiată a fost comportarea cimenturilor cu conținut de filer calcaros în contact

1. Introduction

The use in concretes of the blended cements containing limestone filler, should be correlated to their durability in different environmental conditions – changes of the humidity and temperature (freezing – thawing) or chemical aggressive environment. Sulphate and chloride solutions represent environments to which the concretes are most frequently exposed.

The limestone cements behavior in contact with sulfate solutions, represented the subject of many papers [1-19]. The results of many from these [2, 6-14, 16, 18, 19] showed the formation as reaction product, of thaumasite – $CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaSiO_3 \cdot 15 H_2O$, accompanied of a corrosion effect (by expansion). This process is favourable influenced by small temperatures ($\leq 5^\circ C$).

The behavior of the limestone cement

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 21 402.38.31, e-mail: maricica.georgescu@gmail.com

cu soluții conținând cloruri. Tsivilis și colab. [20], investigând comportarea unor cimenturi cu conținut de 10-35% filer calcaros în contact cu o soluție de NaCl 3%, au constatat o stabilitate mai bună a acestor cimenturi, comparativ cu cimentul portland unitar, pe care o atribuie porozității mai mici a lor, determinată de efectul de filer al adaosurilor de calcar fin măcinat.

Comportarea betoanelor cu conținut de filer calcaros (ca adaos în liant sau ca agregat), în contact cu apa de mare a fost mai puțin studiată și datele existente nu sunt tocmai concordante. După informații din lucrarea [21], prezența calcarului în betoane, ca agregat, nu afectează stabilitatea acestora în astfel de medii, importantă fiind compoziția mineralogică a cimentului, în timp ce conform altor date [22], betoane cu cimenturi cu conținut de filer calcaros sunt mai sensibile la apa de mare, decât cimentul portland unitar. Reiese că finețea calcarului constituie un factor important de influență pentru stabilitatea betoanelor.

Lucrarea prezintă aduce informații referitoare la comportarea unor cimenturi cu conținut de 10-40% filer calcaros în contact cu o soluție de MgCl₂ – 5%, comparativ cu cimentul portland unitar.

Acțiunea MgCl₂ asupra pietrei de ciment prezintă ca particularitate, faptul că, prin interacții Ca(OH)₂ +MgCl₂, se formează, pe lângă CaCl₂ solubilă, Mg(OH)₂ insolubil, cu posibil efect protector față de coroziunea ulterioară a pietrei de ciment.

Efectul Mg(OH)₂ depinde de compactitatea stratului pe care acest produs îl formează la suprafața probelor expuse, determinată la rândul său, de cantitatea de Mg(OH)₂, condiționată de concentrația mediului clorurat și de bazicitatea cimentului. Stabilitatea stratului cu posibil efect protector este dependentă de natura cimentului [23].

2. Cercetări experimentale

S-au preparat mortare din cimenturi mixte, derivate din ciment portland cu adaosuri de 10-40% filer calcaros, având finețea de măcinare caracterizată prin suprafețe specifice Blaine diferite - 4600 cm²/g (L1) și respectiv, 7000 cm²/g (L3). Mortarele s-au caracterizat prin raport liant/nisip = 1/3 și raport apă/liant = 0,5. Probe cubice, cu latura de 20 mm, preparate din astfel de mortare, întărite în prealabil, 28 zile în apă, au fost imersate ulterior, în soluție de MgCl₂ 5%, perioade de timp cuprinse între 32 zile și 552 zile. În tabelul 1 se prezintă compozițiile cimenturilor cu conținut de filer calcaros, cercetate. Pentru comparație, au fost preparate și expuse mediului clorurat, probe conținând ciment portland unitar.

Stabilitatea în mediul clorurat a fost apreciată prin rezistențele mecanice relative ale

concretes in contact with chloride solutions was less investigated. Tsivilis and co-workers [20], studied the behavior of limestone cements (with 10-35% additions) exposed to a solution of NaCl 3%, found a better resistance of these cements, in comparison with that of unitary Portland cement. This behavior can represent a consequence of the filler effect of the fine limestone particles.

Less investigated was also, the behavior of the concretes containing limestone as admixture in cement or as aggregate, exposed to sea water; the existing data are not in a good agreement. Some information [21] assert that the presence of the limestone in concrete as aggregate does not affect their stability in marine environment. According to other data [22], the limestone cements are more affected by the sea water than unitary portland cement. It results that the fineness of the limestone represents an important influence parameter for the concretes chemical stability.

This paper brings information regarding the behavior of some blended cements containing 10-40% limestone filler exposed to MgCl₂ 5% solution.

The action of MgCl₂ solution on the cement stone has as peculiarity, the fact that by the chemical reaction Ca(OH)₂ +MgCl₂ are formed both CaCl₂ (soluble salt) and Mg(OH)₂ (insoluble). Mg(OH)₂ can prevent the cement stone corrosion. The effect of Mg(OH)₂ depends of the compactness degree of the surface layer formed by Mg(OH)₂ at the surface of the exposed samples; this is determined by the Mg(OH)₂ quantity – in correlation with the concentration of chloride solution and with the basicity of the cement. The stability of this layer with a potential protective effect depends of the cement type [23].

2. Experimental

Mortar specimens (cubs with 20 mm size) based on blended cements (Portland cement with 10-40% limestone filler additions) with binder/sand ratio of 1/3 and the water/binder ratio of 0.5, were prepared. The Blaine specific surface area of the limestone filler used for blended cements manufacture was 4600 cm²/g (L1) and 7000 cm²/g (L3) respectively. The mortar specimens were cured for the first 28 days in water followed by their immersion in a 5% MgCl₂ solution, for periods of time of 32 days and 552 days. For comparison, samples from unitary Portland cement were prepared, stored and exposed to chloride solution in similar conditions. The compositions of the investigated blended cements are showed in the Table 1.

The stability of the samples in the corrosive solution was appreciated by the assesement of relative mechanical strengths after different periods of time. These were calculated by division

Tabelul 1

Indicativ liant Binder indicative	Compoziția / Composition (%)	
	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

Tabelul 2

Rezistențele mecanice la compresiune ale mortarelor cu ciment portland fără/cu filer calcaros L1 ($S_{sp.}=4600 \text{ cm}^2/\text{g}$) și L3 ($S_{sp.}=7000 \text{ cm}^2/\text{g}$), păstrate în soluție de $MgCl_2$ (termenele includ 28 zile de păstrare în apă) / Compressive strengths of the Portland cement mortar and Portland limestone cement mortars (L1, $S_{sp.}=4600 \text{ cm}^2/\text{g}$ and L3, $S_{sp.}=7000 \text{ cm}^2/\text{g}$), cured in $MgCl_2$ solution (including 28 days of curing in water)

Indicativ mortar Mortar indicative	Rezistența la compresiune (MPa) / Compressive strength (MPa):					
	28 zile (în apă) 28 days in water	în soluție 5% $MgCl_2$, după: / in 5% $MgCl_2$ solution, after:				
		60 zile 60 days	90 zile 90 days	120 zile 120 days	270 zile 270 days	580 zile 580 days
C1	44.5	42.4	32.6	29.6	19.7	16.0
C1-L1-10	43.8	30.9	30.8	25.1	16.4	14.4
C1-L1-20	38.7	27.2	22.9	22.1	13.6	12.8
C1-L1-30	32.9	18.6	18.4	17.6	9.7	9.6
C1-L1-40	25.1	17.4	14.5	11.1	Nd	7.0
C1-L3-10	45.9	36.3	36.1	27.9	Nd	15.7
C1-L3-20	33.0	25.6	26.1	22.4	Nd	10.7
C1-L3-30	28.3	21.2	20.0	15.0	Nd	11.2
C1-L3-40	25.7	18.7	16.0	13.0	Nd	7.9

probelor expuse mediului coroziv, perioade diferite de timp. Acestea s-au calculat prin raportarea rezistențelor probelor păstrate în mediul clorurat, la rezistența aceluiași probe păstrate 28 zile în apă. Pentru a obține informații cu privire la procesele de interacție piatră de ciment-mediul clorurat, au fost realizate selectiv, analize de difracție cu raze X și analize de microscopie de baleiaj (SEM), pe paste cu raport apă/liant = 0,4, întărite în diferite condiții.

3. Rezultate experimentale

Datele de rezistență mecanică sunt prezentate în tabelul 2 și prelucrate grafic, ca rezistențe relative, în figurile 1 și 2.

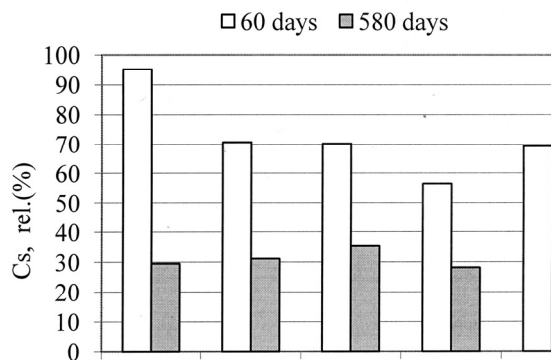


Fig. 1 - Rezistențe mecanice relative ale epruvetelor din mortar, preparate cu liant C1-L1 și păstrate în soluție de $MgCl_2$ / Relative mechanical strengths of the mortar samples prepared with C1-L1 binder and cured in $MgCl_2$ solution.

of mechanical strengths of the samples stored in $MgCl_2$ and those of the same samples kept 28 days in water.

Information regarding the chemical processes between the samples and chloride solution were obtained by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM) analysis on the paste with 0.4 water/binder ratio, stored in different conditions.

3. Results

The mechanical strengths data are presented in the Table 2 and as relative strengths are showed in the Figures 1 and 2.

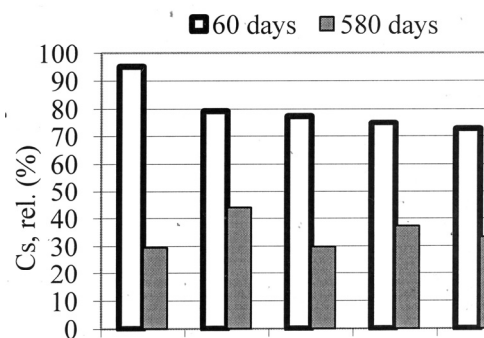


Fig. 2 - Rezistențe mecanice relative ale epruvetelor din mortar, preparate cu liant C1-L3 și păstrate în soluție de $MgCl_2$ / Relative mechanical strengths of the mortar samples prepared with C1-L3 binder and cured in $MgCl_2$ solution.

Acestea arată că, în primele 32 de zile de păstrare în mediul coroziv, mortarul cu ciment portland nu pare a fi afectat semnificativ de $MgCl_2$, fapt susținut și de rezultatele examinării vizuale. Mortarele cu ciment cu adaos de filler calcaros, în proporții de 10 – 40% suferă, în același interval de timp, importante scăderi ale rezistenței la compresiune, față de valoarea rezistenței determinată la 28 zile de păstrare în apă. Nu apar diferențe semnificative între rezistențele mortarelor cu proporții diferite de filler calcaros.

Ulterior, pentru perioade mai mari de contact cu mediul coroziv, rezistențele mecanice continuă să scadă pentru toți lianții, mai accentuat pentru perioade foarte mari (580 zile). Este de presupus o evoluție succesivă, în etape, a proceselor chimice, cu formarea de $Mg(OH)_2$ care constituie un film protector pentru o anumită perioadă de timp. Pentru perioade mai mari de timp, compoziția stratului de suprafață se poate modifica, inclusiv sub acțiunea CO_2 atmosferic, cu formare de calcit sau magnezit și cristalizare de brucit.

O comportare mai bună se remarcă pentru mortarul C1-L3, cu 10% filler calcaros, având o finețe de măcinare mai avansată – suprafață specifică $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (fig. 2). Aceasta poate fi explicată printr-un mai bun efect de filler al calcarului mai fin, cu diminuarea porozității.

Analiza de difracție de raze X a unor probe din paste de ciment unitar și ciment cu 10% filler calcaros, păstrate în apă / soluția de $MgCl_2$, până la 60 și respectiv, 120 zile, și, pentru comparație, în apă, aceleași perioade de timp, a evidențiat unele deosebiri în natura și proporția hidrocompuşilor, în funcție de:

- natura cimentului (unitar sau mixt);
- zona analizată – interior, exterior;
- mediul de păstrare a probelor – apă sau soluție clorurată.

Difractogramele prezentate în figurile 3 și 4 evidențiază formarea ca hidrocompuşii cristalini, în toate probele analizate, a:

- $Ca(OH)_2$ – interferențe 4,9 Å, 2,62 Å, 1,73 Å, 1,92 Å;
- etringitul – interferențe 9,7 Å, 5,6 Å, 3,8 Å, 2,5 Å.

Considerând intensitățile interferențelor caracteristice, se poate aprecia că în cazul *probelor de ciment portland unitar, păstrate în apă*, cantitatea de $Ca(OH)_2$ este mai mare în zona de interior a probelor, diminuează în timp, ca urmare a procesului de carbonare sub acțiunea CO_2 atmosferic, precum și a unei anumite solubilizări. Etringitul pare a fi în cantități ceva mai mari în zonele de suprafață ale probelor și prezintă o anumită diminuare în timp, ca urmare a transformării parțiale în compus monosulfat (interferențe 8,9 Å, 4,4 Å, 2,8 Å 2,4 Å), slab cristalizat. În *probele de ciment cu 10% filler calcaros*, se decelează formarea de hidrocarbonat

These data show that in the first 32 days of curing in the chloride solution, the mortar samples with Portland cement are not significantly affected by the $MgCl_2$ solution. The visual examination showed the same state. The mortars with limestone Portland cement (10-40% addition) showed a different comportment in $MgCl_2$ solution. They presented great decreases of the compressive strength, in comparison with the compressive strength after 28 days of curing in water. There are not great differences between the different binder compositions with limestone additions.

After longer periods of contact with $MgCl_2$ solution, the mechanical strengths continue to decrease for all the samples, more important for 580 days. It is assumed the development of chemical processes in successive stages, with $Mg(OH)_2$ formation, which makes up a protective film for a certain period of time. For longer periods of time, the composition of the surface film is modified, inclusively by the atmospheric CO_2 action, with a possible formation of $CaCO_3$ – calcite or magnesite and brucite crystallisation.

A better behaviour was observed for the mortar composition C1-L3, containing 10% limestone filler with a greater fineness, corresponding to a specific surface area of 7000 cm^2 Blaine (fig. 2). This can be explained by a better filler effect of the finer limestone with porosity decreasing.

The *X-ray diffraction analysis* of some samples without and with 10% limestone filler content kept in water/ $MgCl_2$ solution 60, respectively, 120 days showed some differences in the nature and proportion of formed the hydrates, in correlation with:

- cement type (unitary or blended);
- zone on which the was performed – inside or surface of the specimen;
- curing medium (water or $MgCl_2$ solution).

The X-ray patterns presented in the Figures 3 and 4 show as principal crystalline hydrates, in all analyzed samples, the presence of:

- $Ca(OH)_2$ (4.9 Å, 2.62 Å, 1.73 Å, 1.92 Å) and
- ettringite – (9.7 Å, 5.6 Å, 3.8 Å, 2.5 Å).

Based on the peaks intensities, we can estimate for the *unitary Portland cement samples kept in water*, that $Ca(OH)_2$ quantity is higher in the interior zone and diminishes in time due to the carbonation process under the action of atmospheric CO_2 and to a certain solubilisation. Etringite seems to be in larger amounts at surface areas of the samples and a certain decrease in time of ettringite amount is observed, due to its partial transformation in monosulphate aluminates hydrate (8.9 Å, 4.4 Å, 2.8 Å 2.4 Å) poorly crystallized. The XRD spectra (Fig. 4) of blended cement samples with 10% limestone filler, show the presence of carboaluminate hydrate

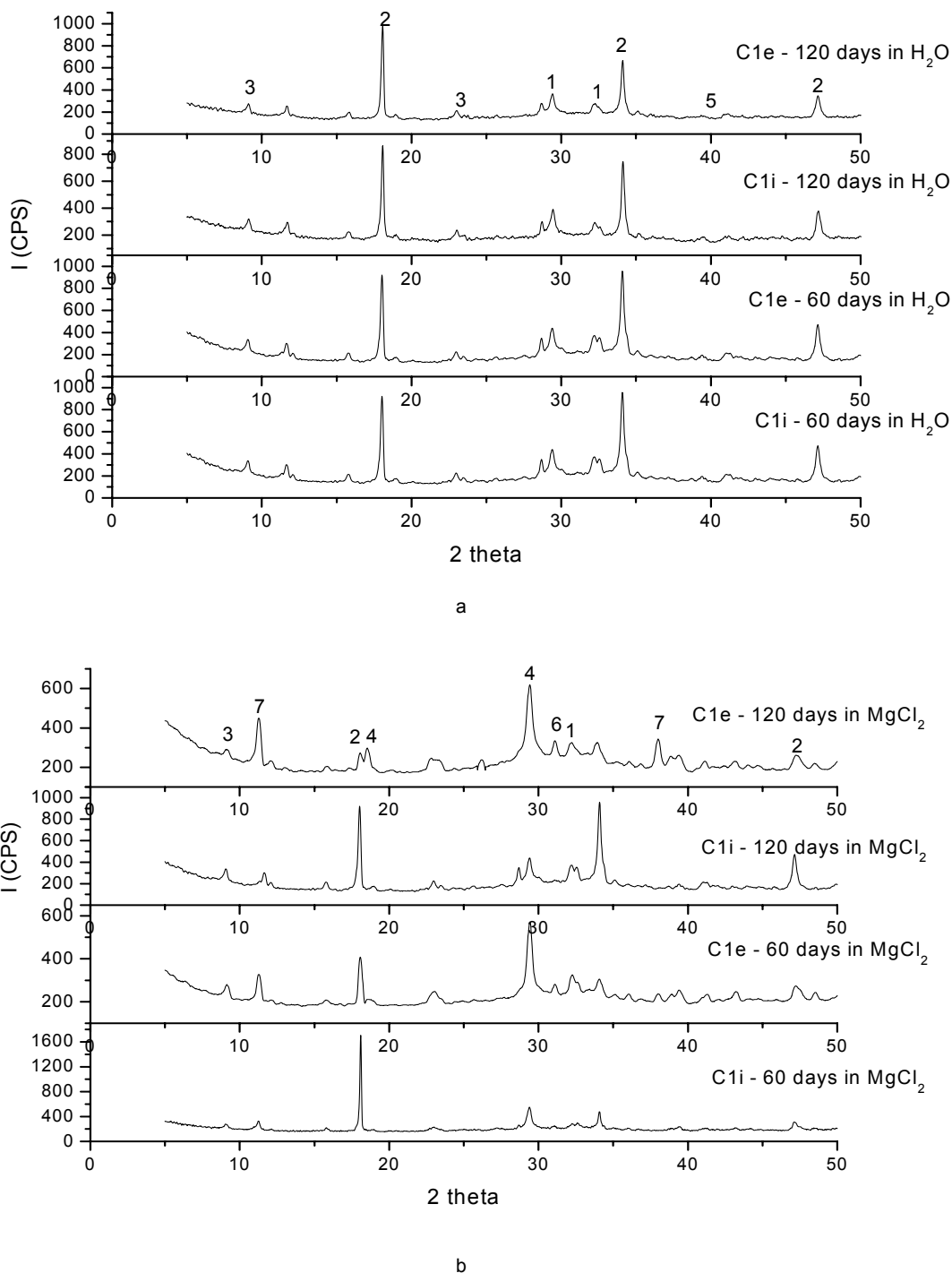


Fig. 3 - Difractograme ale unor probe de ciment unitar – zonă de interior și de exterior – păstrate inițial 28 zile în apă și ulterior, până la 60 (120) zile în: a- apă; b- soluție de $MgCl_2$ 5% (1- C_3S/C_2S , 2- $Ca(OH)_2$, 3- $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$, 4- $Mg(OH)_2$, 5- $CaCO_3$, 6- $C_3A.CaSO_4.11H_2O$, 7- $C_3A.CaCl_2.10H_2O$)/XRD analysis of some samples with reference cement – inside and surface area – cured in 28 days and up to 60(120) days in: a)-water, b)- $MgCl_2$ solution 5%.

aluminat de calciu – $C_3A.CaCO_3.10H_2O$, (interferențe 7,6 Å, 3,8 Å, 2,86 Å) pentru ambele intervale de timp considerate, cu o anumită creștere în timp (fig. 4).

În cazul probelor păstrate în soluție de $MgCl_2$, cantitatea de $Ca(OH)_2$ este mai mare în zonele de interior, pentru ambele tipuri de ciment.

$C_3A.CaCO_3.10H_2O$ (7.6 Å, 3.8 Å, 2.86 Å).

In the case of the samples kept in $MgCl_2$ solution, the $Ca(OH)_2$ quantity is bigger inside the sample, for both types of studied portland cements (unitary and blended). Based on the presence on the XRD spectra of some specific peaks of $Mg(OH)_2$ and chlorinated compounds it is

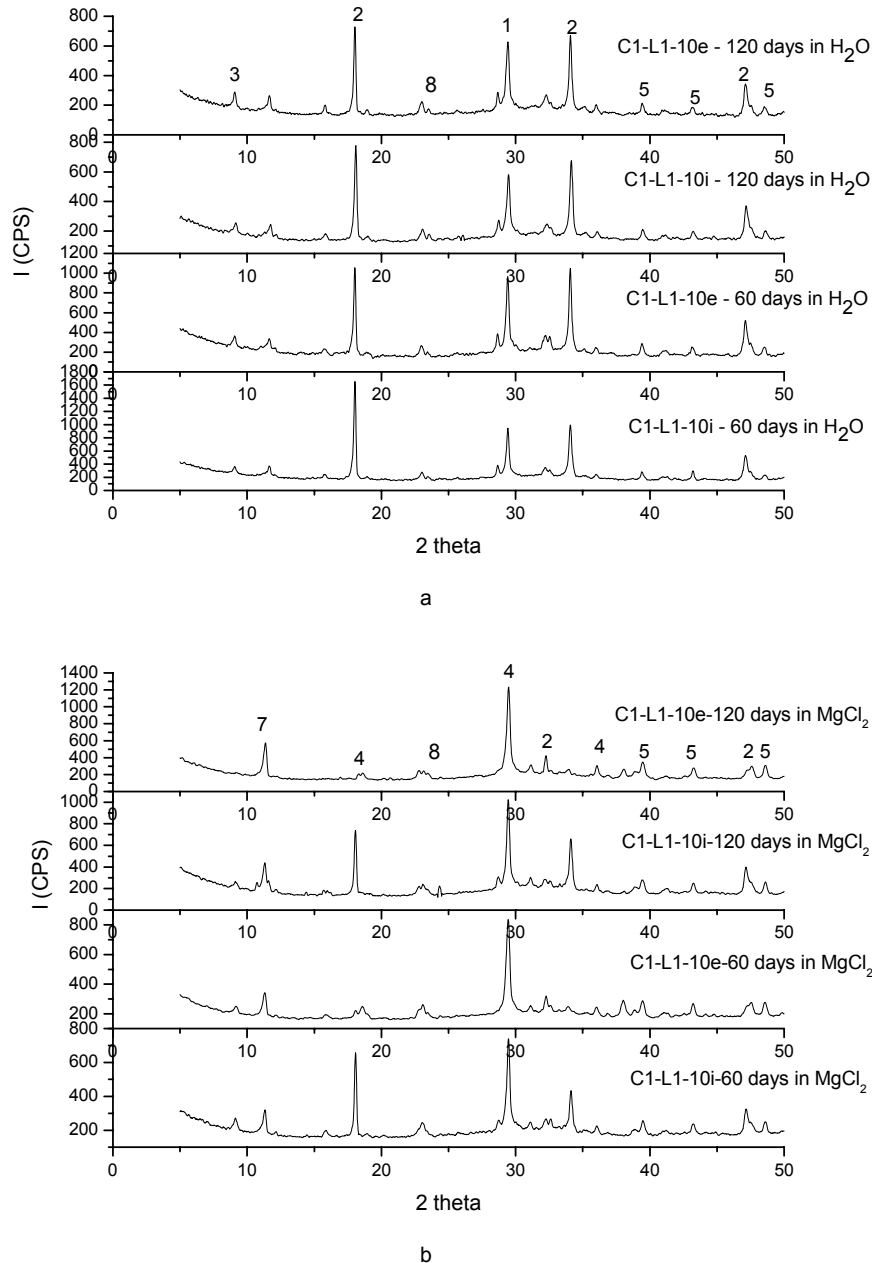
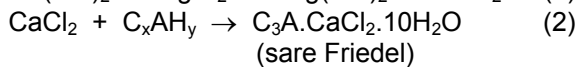
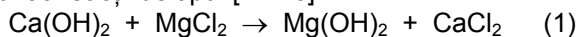


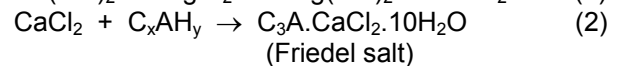
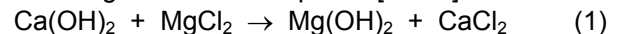
Fig. 4 - Difractograme ale unor probe de ciment cu 10% filler calcaros – zonă de interior și de exterior – păstrate inițial 28 zile în apă și ulterior, până la 60 (120) zile în: a- apă; b- soluție de MgCl₂ 5% (1-C₃S/C₂S, 2-Ca(OH)₂, 3-C₃A.3CaSO₄.32H₂O, 4- Mg(OH)₂, 5-CaCO₃, 6- C₃A.CaSO₄.11H₂O, 7-C₃A.CaCl₂.10H₂O, 8 – C₃A.CaCO₃.10H₂O / XRD analysis of some samples of cement with 10% limestone filler content - inside and surface area – cured in 28 days and up to 60(120) days in: a)-water, b)- MgCl₂ solution 5%.

Considerând și prezența pe difractogramele acestor probe, a unor interferențe specifice brucitului (Mg(OH)₂) și unor compuși clorurați, este de presupus că la suprafața probelor, au loc reacții de tipul [24-26]:



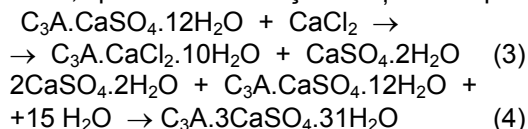
Hidroxidul de magneziu, ca atare, se decelează, prin interferențe mai intense, în zonele de suprafață ale probelor. Cantitatea de etringit pare a fi mai mică decât la păstrarea în apă, în

assumed that at the surface of samples, the following reactions take place [24-26]:



Magnesium hydroxide, was assessed especially on the XRD spectra of the surface areas. The quantity of ettringite in the specimens subjected to MgCl₂ attack seems to be, as compared with those cured in water, in correlation with Friedel salt formation. The XRD peaks of this compound are higher for samples kept in MgCl₂

corelare cu formarea sării Friedel. Interferențele acestui compus sunt mai intense pentru perioade mai mari de păstrare în soluție de MgCl₂. La astfel de perioade, pot avea loc și reacții de tipul:



Astfel de reacții ar explica faptul că prin difracție de raze X, hidroaluminatul de calciu monosulfat nu se decelează decât în puține cazuri și prin interferențe slabe.

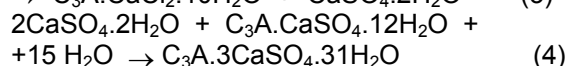
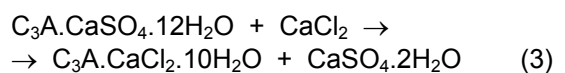
Prin interferențe de mică intensitate, se decelează, pentru toate probele analizate, prezența și a unor cantități de compuși silicatici nehidratați (preponderent C₂S).

În toate probele se decelează prezența CaCO₃ (calcit), în proporții ceva mai mari în probele din ciment cu 10% filer calcaros (apreciată după intensitatea interferențelor specifice).

Informații suplimentare, referitoare la procesele de interacție piatră de ciment-soluție de MgCl₂ și produșii de reacție formați, precum și la caracteristicile microstructurale ale probelor, sunt aduse de *analizele de microscopie electronică de baleiaj (SEM)*. Imaginile SEM ale unor mortare cu liant fără/cu filer calcaros sunt redată în figurile 5-12.

În cazul *probelor de ciment unitar, păstrate până la 60 (120) zile în apă*, imaginile SEM din figurile 5 și 6 relevă unele deosebiri în microstructura pietrei de ciment și morfologia produșilor hidratați, pentru zonele de interior și respectiv, exterior ale acestora.

solution for longer periods of time suggesting the following reactions:



Reactions (3) and (4) could explain the difficulty of monosulphate aluminated phase detection on X-ray patterns.

The presence of anhydrous silicate compounds (mostly likely C₂S), was revealed, by low intensity peaks, for all the samples. All the samples revealed also, the presence of CaCO₃ (calcite).

Supplementary information regarding the reaction processes between cement stone and MgCl₂ solution, the nature of reaction products as well as the microstructure characteristics of the samples are obtained from *SEM analysis*.

The SEM micrographs of the samples containing cement with/without limestone filler content are presented in Figures 5-12.

In the case of the *reference cement sample, kept up to 60(120) days in water*, SEM micrographs (Fig. 5 and 6) show some differences in the microstructure of the cement stone and the morphology of the hydrates, for the inside areas and samples surface.

The inside area of sample is characterized by a denser microstructure, consisting of silicate hydrates (CSH) with low crystallinity degree, microcrystalline Ca(OH)₂ (Fig. 5a and 5b), that at longer periods of time (120 days) are better

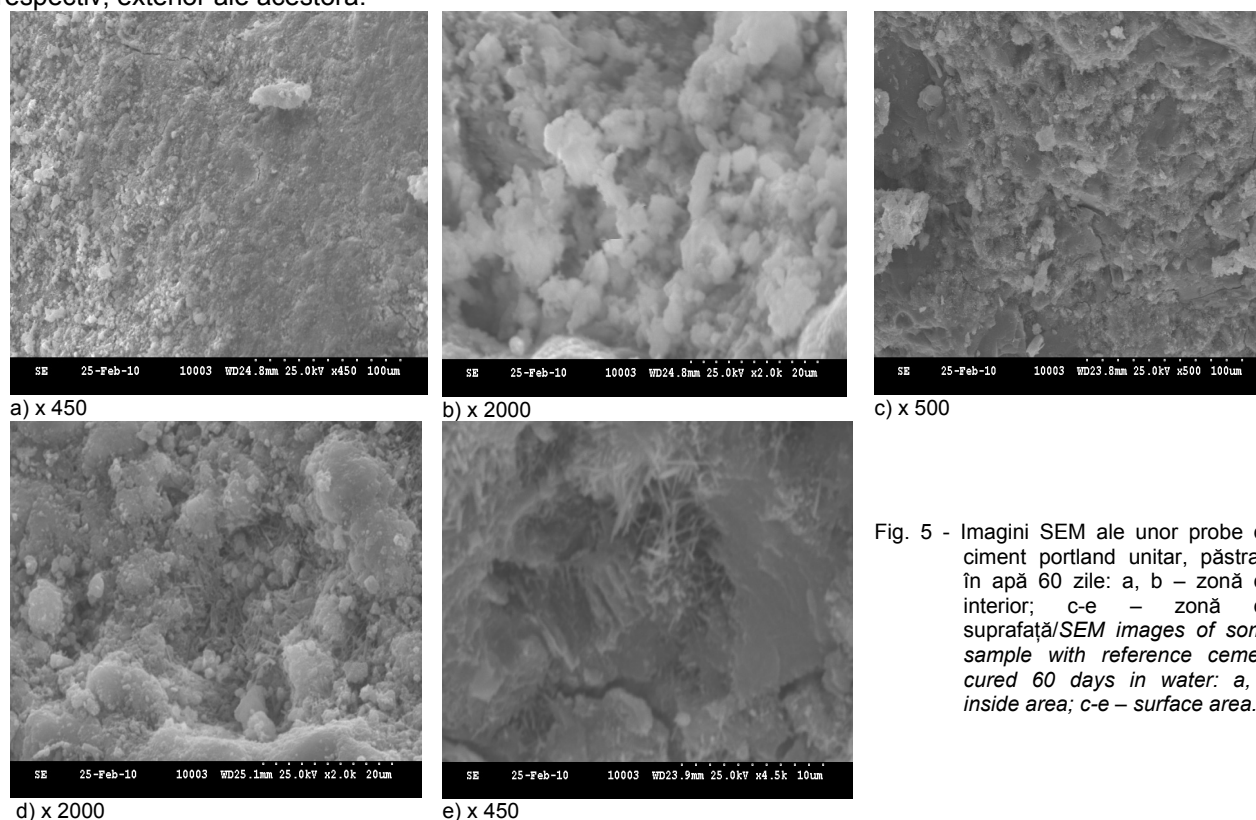


Fig. 5 - Imagini SEM ale unor probe de ciment portland unitar, păstrate în apă 60 zile: a, b – zonă de interior; c-e – zonă de suprafață/SEM images of some sample with reference cement cured 60 days in water: a, b inside area; c-e – surface area.

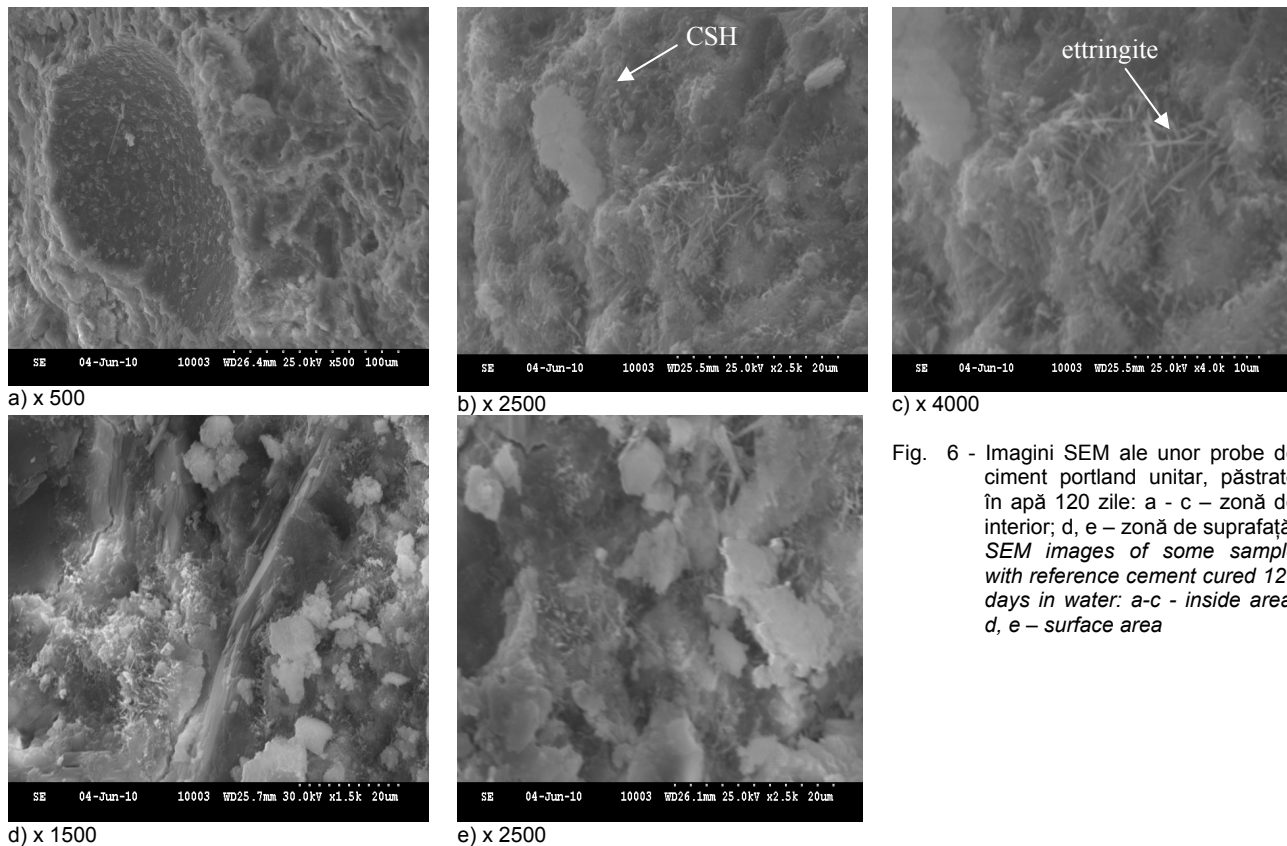


Fig. 6 - Imagini SEM ale unor probe de ciment portland unitar, păstrate în apă 120 zile: a - c - zonă de interior; d, e - zonă de suprafață/
 SEM images of some sample with reference cement cured 120 days in water: a-c - inside area; d, e - surface area

În zonele de interior se remarcă o microstructură mai densă, formată din hidrosilicați CSH slab structurați și $Ca(OH)_2$ microcristalin (fig. 5a și b), care la perioade mai mari de timp (120 zile) se structurează mai bine - CSH, ca folii încrețite (fig. 6a și b) și cristale aciculare de etringit (fig. 6b și c). $Ca(OH)_2$ se carbonatează în timp, cu formare de calcit (fig. 6a-c).

Pentru zona de suprafață a aceleiași probe, fazele CSH, precum și etringitul, sunt mai bine conturate chiar de la 60 zile (fig. 5c-e), iar microcristalele de $Ca(OH)_2$ par a fi mai abundente (fig. 6d și e).

Imaginile SEM ale probelor de ciment cu 10% filler calcaros, păstrate în apă (fig. 7 și 8) evidențiază, pentru zonele de interior, prezența majoritară a unor formațiuni cu aspect de folii încrețite, atribuite compușilor CSH (fig. 7a-c), alături de care se pot observa cristale aciculare de etringit, mai bine conturate la 120 zile (fig. 7b, c și 8b, c). În bună corelare cu datele analizelor difractometrice, se evidențiază unele formațiuni hexagonale, alungite (fig. 7b și 8 b) care pot fi atribuite hidrocarbonataluminatului de calciu ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$). În zonele de exterior, se pot remarca cristale bine conturate de etringit sub formă aciculară și microcristale hexagonale ce pot fi atribuite hidrocarbonataluminatului de calciu - fig. 7d-f, detectat, de asemenea, și roentgenografic).

Caracteristicile microstructurale și compoziționale ale probelor de ciment portland unitar păstrate 28 zile în apă și ulterior, 32 (92) zile în soluție de $MgCl_2$ 5% sunt mult diferite de acelea

structured - CSH, as folded leaves (Fig. 6 a and b) and needle like crystals of ettringite (Fig. 6b and c). $Ca(OH)_2$ is carbonated in time with calcite formation (Fig. 6a-c).

For the surface area of the same sample, CSH phases as well as ettringite, can be identified (Fig. 5c and e) and $Ca(OH)_2$ micro crystals appear to be more abundant (Fig. 6d and e).

SEM images of blended cement with 10% limestone filler content, kept in water (Fig. 7 and 8) show, for the inside area, the presence of CSH phases as folded leaves (Fig. 7a-c), and needle-shaped crystals of ettringite, better outlined for specimens cured 120 days (Fig. 7b, c and 8b, 8c). In a good correlation with XRD data, some hexagonal, the elongated crystals assessed in the micrographs presented in Fig. 7b and 8 b, can be attributed to carboaluminate hydrate ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 10H_2O$).

On the surface area can be observed well-shaped ettringite crystals and hexagonal crystals (fig. 7d-f) that can be attributed to calcium carboaluminate hydrate (detected also by XRD).

The microstructure and composition characteristics of the Portland cement sample kept 28 days in water and 32(92) days in 5% $MgCl_2$ solution are much different from those of the samples kept in water, especially for the surface areas in direct contact with solution. For the inside areas, (Fig. 9a and 9b) suggest the presence of poorly crystallized microstructures, which evolve towards configurations with a higher degree of ordering (fig. 10a and 10b) belonging to calcium silicates hydrates.

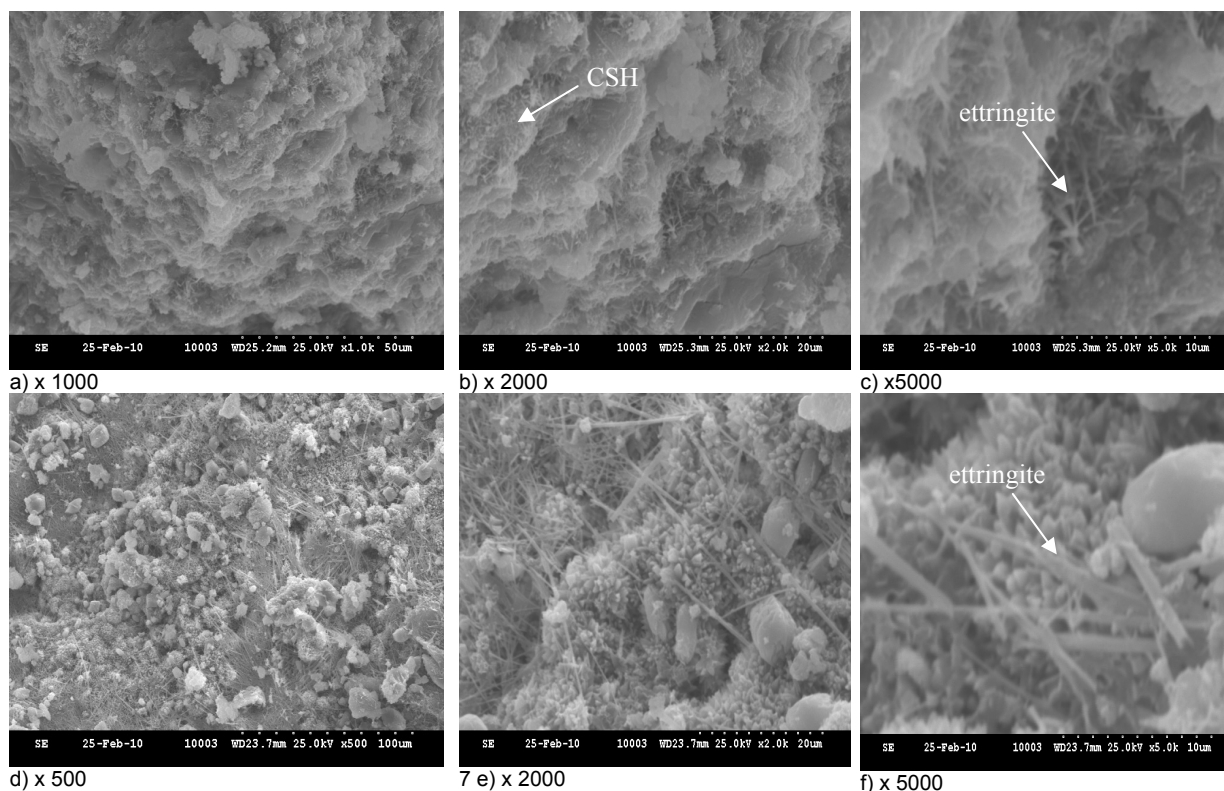


Fig. 7 - Imagini SEM ale unor probe de ciment cu 10% filer calcaros, păstrate în apă 60 zile: a - c – zonă de interior; d - f – zonă de suprafață/ SEM images of cement with 10% limestone filler content cured 60 days in water: a-c - inside area; d-f – surface area.

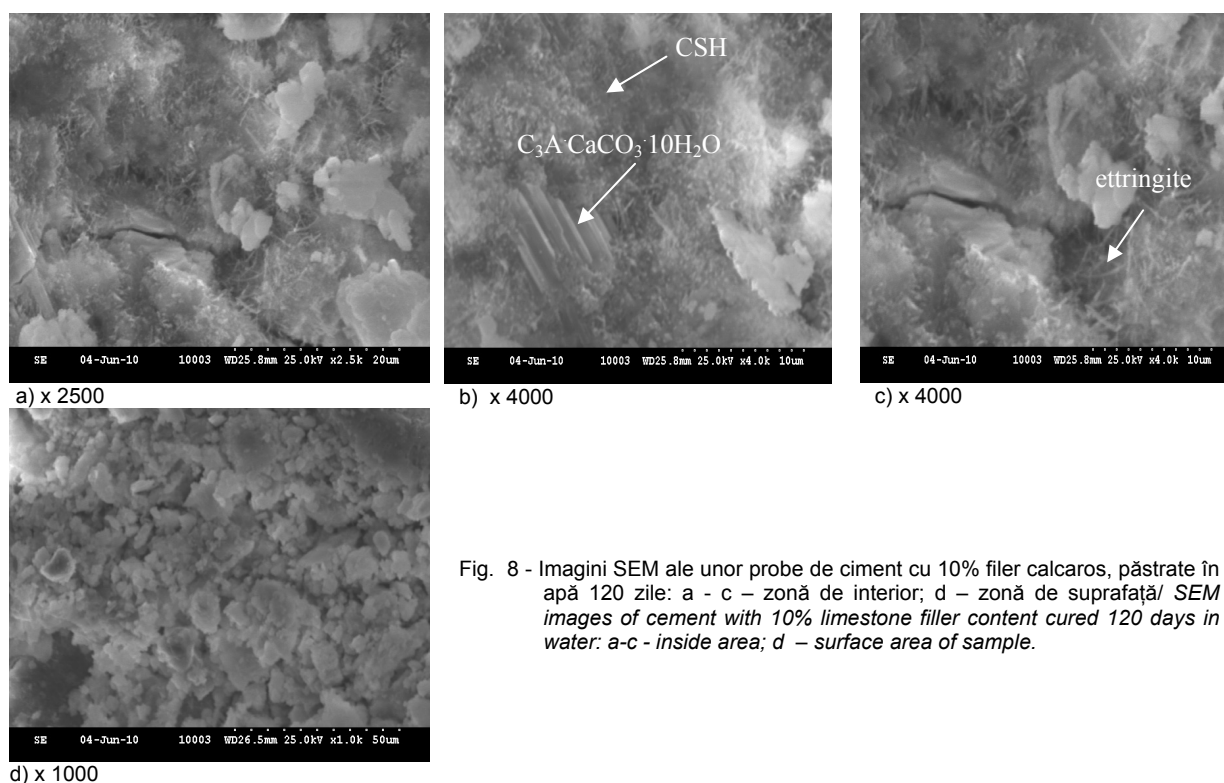


Fig. 8 - Imagini SEM ale unor probe de ciment cu 10% filer calcaros, păstrate în apă 120 zile: a - c – zonă de interior; d – zonă de suprafață/ SEM images of cement with 10% limestone filler content cured 120 days in water: a-c - inside area; d – surface area of sample.

ale probelor păstrate în apă, îndeosebi pentru zonele de suprafață, în contact direct cu soluția. Pentru zonele de interior, figurile 9a, 9b sugerează microstructuri slab cristalizate, care evoluează în timp, către formațiuni cu un grad ceva mai mare de ordonare (10a și 10b), aparținând hidrosilicaților de calciu, în principal. Alături de acestea, se pot

On figure 10c well defined ettringite crystals can be observed. The prismatic crystals visible in the Figures 9b, 10b and 10c can be attributed, in correlation with XRD and EDAX data, to the $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ compound.

The SEM micrographs of the surface zone of the sample kept 28 days in water and 32 days

observa cristale de etringit, bine conturate după 120 zile – fig. 10c. Formațiunile de cristale prismatice, aglomerate, vizibile pe imaginea din figura 9b, 10b, c pot fi atribuite, în corelare și cu datele roentgenografice, compusului $C_3A.CaCl_2.10H_2O$.

in $MgCl_2$ solution (fig. 9c-f) reveals, in addition to weakly crystallised silicate hydrates, the presence of Friedel salt (fig. 9c) and $Mg(OH)_2$ (fig. 9d and 9f) - compounds detected also by XRD and EDX analysis (fig. 9g).

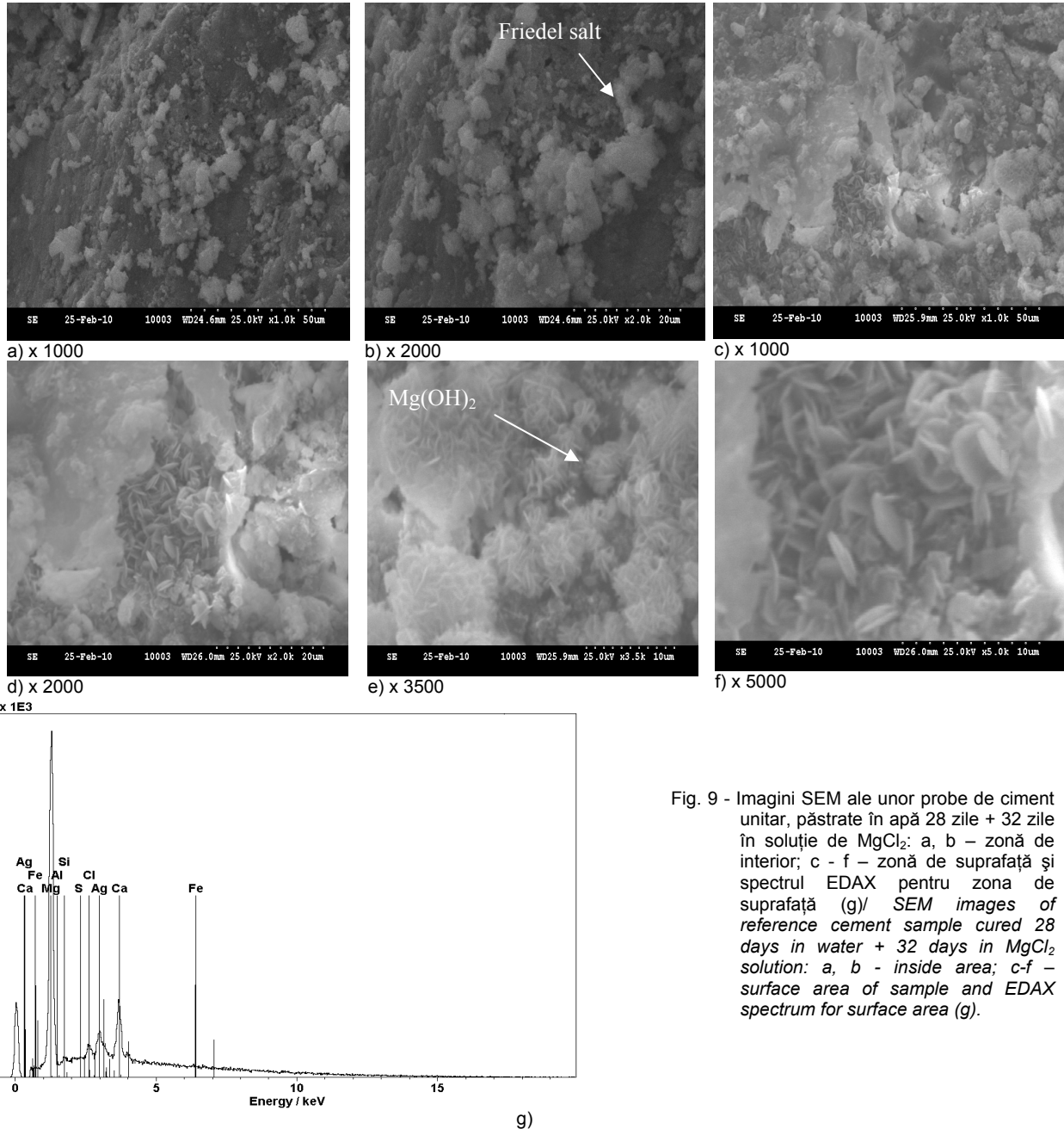


Fig. 9 - Imagini SEM ale unor probe de ciment unitar, păstrate în apă 28 zile + 32 zile în soluție de $MgCl_2$: a, b – zonă de interior; c - f – zonă de suprafață și spectrul EDAX pentru zona de suprafață (g) / SEM images of reference cement sample cured 28 days in water + 32 days in $MgCl_2$ solution: a, b - inside area; c-f – surface area of sample and EDAX spectrum for surface area (g).

Imaginile electronmicroscopice ale zonei de suprafață a probei păstrată 28 zile în apă + 32 zile în soluție $MgCl_2$ (fig. 9 c-f) relevă, pe lângă faze hidrosilicatice slab conturate, prezența sării Friedel (fig. 9c) și a $Mg(OH)_2$ (fig. 9d - f) compuși decelați și prin analizele difractometrice, EDX (fig. 9g).

Probele de ciment portland unitar, păstrate în soluție de $MgCl_2$ până la 120 zile, au prezentat

Samples of unitary Portland cement kept in $MgCl_2$ solution up to 120 days, presented as peculiarity, the presence of a white, fine, film easy to unloose, at the surface of the specimen, as result of the interaction with magnesium chloride solution. This white film present on the surface of the sample cured 28 days in water + 92 days in $MgCl_2$ solution consist mainly, from $Mg(OH)_2$ partial carbonated, with $MgCO_3$ formation (fig. 10h-i).

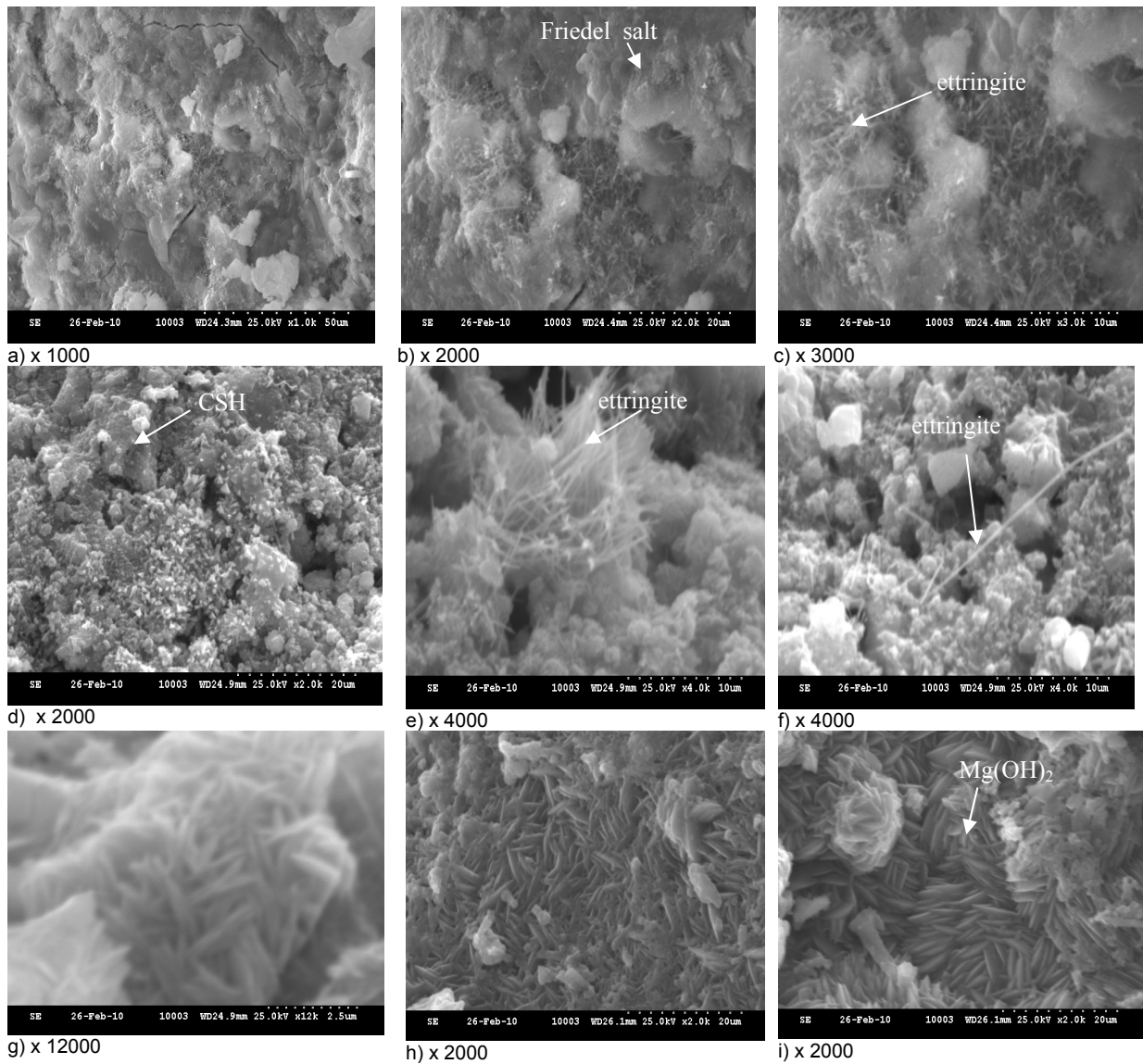


Fig. 10 - Imagini SEM ale unor probe de ciment unitar, păstrate în apă 28 zile + 92 zile în soluție de MgCl₂: a - c – zonă de interior; d - f – zonă de suprafață, sub o peliculă albă, îndepărtată; g – i – pelicula albă, de suprafață și spectrul EDAX pentru pelicula albă (j)/ SEM images of reference cement sample cured 28 days in water + 92 days in MgCl₂ solution: a-c - inside area; d-f – surface area of sample under a white film, removed and EDAX spectrum for white film (j).

ca particularitate, formarea la suprafață, ca rezultat al interacției cu soluția magneziană, a unei pelicule albe, fine, ușor de desprins.

Pelicula albă, desprinsă din proba păstrată 28 zile în apă + 92 zile în soluție de MgCl₂ constă preponderent, din Mg(OH)₂ parțial carbonat, cu

j

Considering the data obtained by EDX analysis, it is assumed the existence of chlorinated compounds with Ca / Mg content (Fig. 10j). On the surface area, revealed after the removing the white film, weakly crystallised silicate hydrates (Fig. 10d), ettringite (Fig. 10e and f) and Mg(OH)₂

formare de $MgCO_3$ (fig. 10h-i).

Considerând datele obținute prin analize punctuale EDX, este de presupus și existența unor hidrocompuși clorurați, cu Ca/Mg (fig. 10j).

În zona de suprafață, descoperită prin îndepărtarea peliculei albe, sunt prezente formațiuni hidrosilicatic slab structurate (fig. 10d), etringit (fig. 10e și f), $Mg(OH)_2$ (fig. 10g și i). Unele formațiuni prizmatice pot sugera prezența și a sării Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) (fig. 10f), în bună corelare cu datele roentgenografice.

(Fig. 10 g and i) are present. Some prismatic crystals can suggest the Friedel salt ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) presence (Fig. 10 f), in good correlation with XRD analysis data.

The SEM images for the inside area of the *blended cement (with 10% limestone) sample cured 28 days in water + 32(92) days in $MgCl_2$ solution* (Fig. 11 a, b and Fig. 12 a, b) suggest a granulated microstructure, containing calcium silicate hydrates, weakly crystallized (folded leaves). Their order degree increases in time (Fig. 12 a, b). Needle shaped crystals attributed to ettringite are

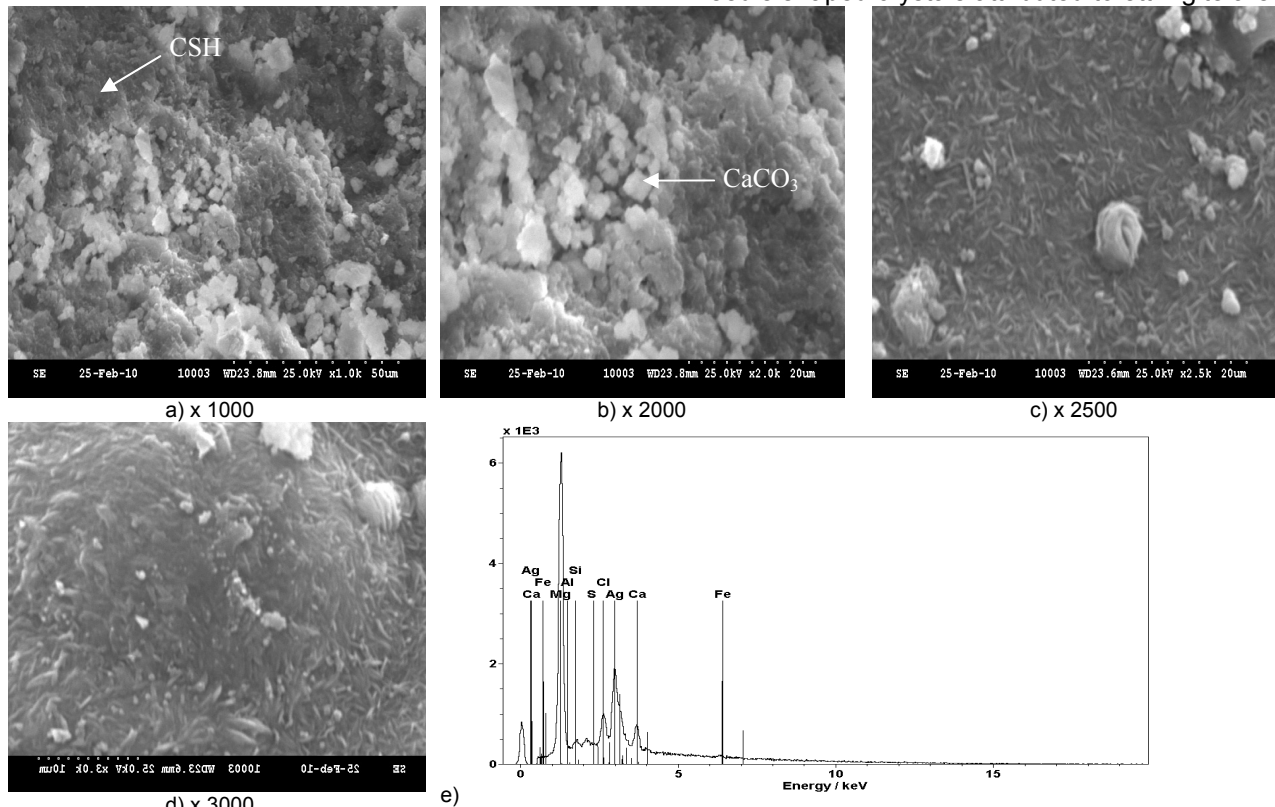


Fig. 11 - Imagini SEM ale unor probe de ciment cu 10% filer calcaros păstrate 28 zile în apă și 32 zile în soluție de $MgCl_2$: a, b – zonă de interior; c, d – zonă de suprafață și spectrul EDAX pentru zona de suprafață (e) / SEM images of cement with 10% limestone filler content cured 28 days in water + 32 days in $MgCl_2$ solution: a, b - inside area; c, d – surface area of sample and EDAX spectrum for surface area (e).

Imaginile electronmicroscopice ale zonei de interior a probei de ciment cu 10% filer calcaros, păstrată 28 zile în apă + 32(92) zile în soluție $MgCl_2$ (fig. 11 a, b și fig. 12 a, b) sugerează o microstructură granulară, care conține hidrosilicați de calciu, slab cristalizați, cu aspect de folii încrețite, al căror grad de ordonare crește în timp. Cristale aciculare, uneori formând împâslituri, atribuite etringitului, sunt vizibile în imaginile din figurile 12 – a, b. Se poate observa prezența unor cristale prizmatice (fig. 11 a, b, 12 a) aparținând unei faze hidrocloro-aluminatice, dar și a unor cristale romboedrice de $CaCO_3$ (fig. 11 b, 12 b), în concordanță cu datele furnizate de analizele difractometrice.

Zonele de suprafață ale probelor de ciment cu 10% filer calcaros păstrate în soluție de $MgCl_2$, 5%, sunt caracterizate printr-o structură cristalină bine definită. În figurile 11c și 12c sunt vizibile

visible in the Figures 12 a, b. It can be observed the presence of prismatic crystals belonging to a chloride aluminate hydrate. Some rhombohedra crystals of calcite (Fig. 11 b and 12 b) can be observed too, in good correlation with the data provided by XRD analysis.

The surface areas of the samples of cement with 10% limestone filler cured in 5% $MgCl_2$ solution, are characterized by a well-defined crystalline structure. In the Figures 11c and 12c prismatic crystals belonging to $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ are visible. For both periods of time, in the case of blended cement sample in contact with $MgCl_2$ solution, the presence of some clusters consisting of small hexagonal rounded slates crystals, can be observe (Fig. 11 d and Fig. 12 c-e). These can assign to brucite (assessed also by X-ray diffraction and EDX analyses – Fig. 11e and 12f). This rate is

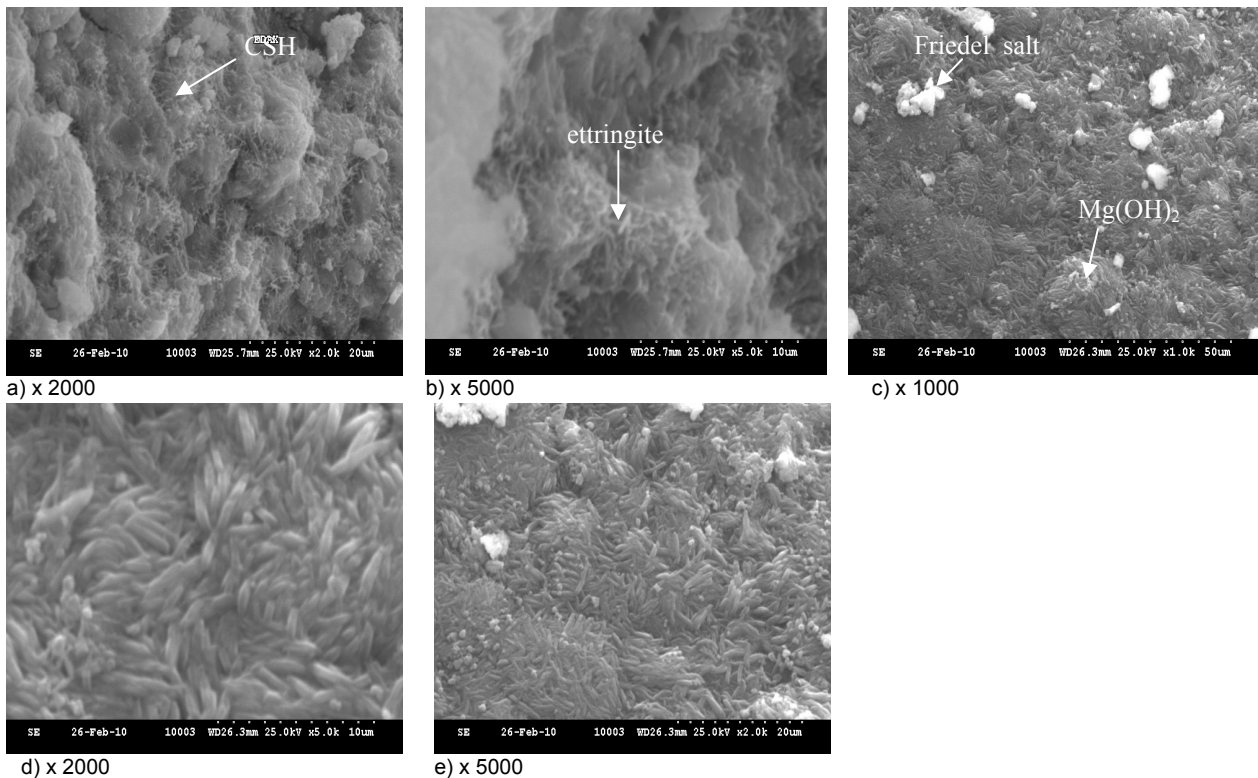
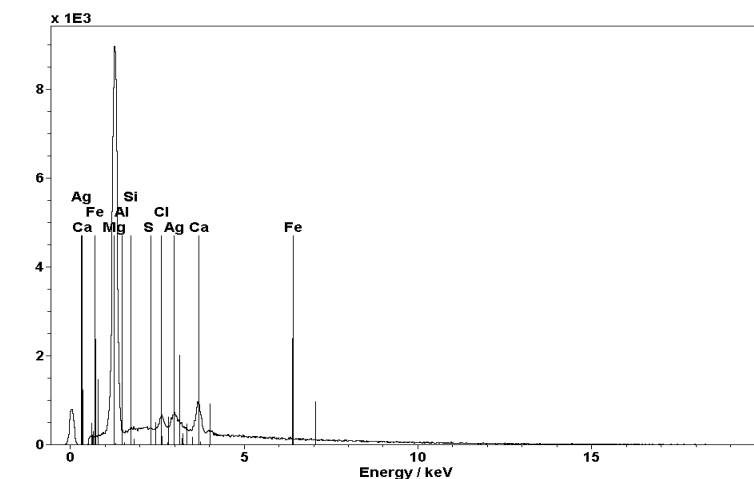
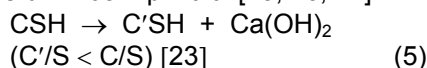


Fig. 12 - Imagini SEM ale unor probe de ciment cu 10% filer calcaros păstrate 28 zile în apă și 92 zile în soluție de MgCl₂: a, b – zonă de interior; c - e – zonă de suprafață și spectrul EDAX pentru zona de suprafață (f) / SEM images of cement with 10% limestone filler content cured 28 days in water and 92 days in MgCl₂ solution: a, b - inside area; c-e – surface area of sample and EDAX spectrum for surface area (f).

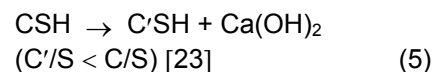


f) cristale prismatice atribuite compusului $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La ambele termene, în cazul probelor de ciment cu 10% calcar aflate în contact cu soluția de MgCl₂, se poate observa prezența unor aglomerări (clusteri) de cristale de mici dimensiuni, cu aspect de plăcuțe hexagonale rotunjite, atribuite hidroxidului de magneziu (fig. 11 d, 12 c-e), formarea sa fiind susținută de analizele de difracția de raze X și EDX (fig. 11e, 12f). Ponderea lor crește cu durata de menținere a probei în contact cu soluția clorurată.

Ponderea mare a acestor formațiuni poate sugera o decalcifiere a fazelor CSH din stratul de suprafață al probelor de ciment cu calcar, în special după 92 de zile de contact cu soluția de MgCl₂, în condițiile diminuării pH-ului [23, 26, 27]:



increasing with periods of curing in MgCl₂ solution. This fact could suggest a decalcification process of the CSH phases present in the surface layer of the blended cement samples, especially after 92 days of contact with MgCl₂ solution, as a consequence of pH decrease [23, 26, 27]:



The presence of Ca(OH)₂, CaCl₂, Mg(OH)₂ and MgCl₂ creates the possibility of formation of Ca/Mg chloride hydrates which can be associated with decalcification of the CSH; that affects the mechanical resistance of the samples exposed to MgCl₂ solution.

Prezența $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $Mg(OH)_2$ și $MgCl_2$ crează posibilitatea formării unor hidroxicloriguri de calciu și magneziu care, asociate cu procesul de decalcifiere a CSH, afectează rezistențele mecanice ale probelor expuse mediului clorurat.

4. Concluzii

- În contact cu o soluție de $MgCl_2$, mortarele cu cimenturi cu 10-40% filer calcaros prezintă scăderi de rezistență mai mari decât mortarul din ciment portland unitar; o finețe de măcinare mai mare a calcarului favorizează o rezistență chimică mai bună. Diminuarea rezistențelor mecanice se amplifică mult pentru perioade mari de timp (580 zile). Nu se remarcă deosebiri importante între diferitele compoziții cu filer calcaros, ceea ce poate fi explicat considerând suprapunerea a două efecte ale acestuia: diluția liantului și efectul de filer, cu efecte contrarii asupra rezistențelor mecanice.

- Analizele difractometrice și electronomicroscopice SEM, au evidențiat deosebiri importante sub aspect microstructural și compozițional, între zonele de suprafață ale probelor imersate 32, respectiv 92 zile în soluție de $MgCl_2$ și zonele de interior – atât pentru mortarul din ciment portland unitar, cât și pentru unul cu ciment cu 10% filer calcaros.

- Procesul coroziv se desfășoară progresiv, de la suprafața probelor în contact cu soluția, către interior. În cazul ambelor compoziții, zonele de interior ale probelor păstrate în soluție de $MgCl_2$, constau din faze CSH slab cristalizate, formațiuni aciculare – Aft precum și formațiuni prismatice atribuite compusului $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. În mortarul cu conținut de filer calcaros sunt prezente cristale romboidale de $CaCO_3$ și formațiuni hexagonale, alungite, atribuite hidrocarbonataluminatului de calciu.

- Zona de suprafață, în care procesele de interacție cu soluția de $MgCl_2$ au avut loc cu precădere și s-au format deci, produși de reacție, prezintă, pentru ambele compoziții, un caracter cristalin mai pronunțat. Sunt vizibile cristale prismatice aparținând sării Friedel dar și cristale hexagonale mici, uneori sub formă de clusteri, reprezentând brucitul – produs al interacției primare $Ca(OH)_2 + MgCl_2$. Formarea acestor compuși este susținută de informațiile furnizate de analizele difractometrice.

- Modificările în natura hidrocompușilor din piatra de ciment expusă acțiunii $MgCl_2$, ca rezultat al interacțiilor între acestea, inclusiv cu consumarea unor hidrocompuși "de rezistență" - prin decalcifierea CSH – explică deteriorarea progresivă a mortarelor de ciment portland și ciment cu filer calcaros, concretizată în scăderea rezistențelor mecanice.

- Rezultatele experimentale nu au confirmat un efect protector al $Mg(OH)_2$ format ca

4. Conclusions

- In contact with $MgCl_2$ solution, the mortars with limestone cements (in proportion of 10-40% limestone) present important mechanical strengths decreases as compared with the mortar specimens based on unitary Portland cement; the increase of the limestone fineness, used in blended cement preparation, increase their chemical resistance. The loss of strength increase for long periods of time (580 days). The quasi-similar compressive strength of the limestone portland cements (10-40% limestone content), can be explained considering the superposition of two influences of the limestone: the binder's dilution and the filler effect with opposite effects on the mechanical strengths.

- XRD and SEM analyses showed significant microstructural and compositional differences between the surface zones of the samples cured 32 days and 92 days respectively, in $MgCl_2$ solution and the interior zone – both for the unitary Portland cement and for the limestone cement (10%).

- The corrosive process is going on progressively from the surface of the samples to their inside. For both compositions, the inside areas of the samples cured in the $MgCl_2$ solution, show weakly crystallised CSH phases, needle-shaped crystals of Aft as well as prismatic crystals assigned to Friedel salt ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$). In the blended cement with limestone filler rhomboedral crystals of calcite and hexagonal, elongated crystals, assigned to carboaluminate hydrate, are also present.

-The surface area of samples, subjected to the $MgCl_2$ solution attack, shows, for both compositions, a more pronounced crystalline character. Prismatic crystals belonging to Friedel salt are visible, as well as small brucite hexagonal crystals, sometimes present as clusters; brucite is the primary product of interaction of $Ca(OH)_2$ with $MgCl_2$. The formation of these compounds is also proved by XRD and EDX analysis.

- The changes in the hydrates nature, in the cement stone cured in $MgCl_2$ solution, as result of his interactions, inclusive with the consumption of some "strength hydrates" - by decalcification of CSH hydrates – explain the progressive deterioration of the Portland cement and limestone cement mortars, concretised in the decreasing of mechanical strengths.

- Our results did not confirm the anti-corrosion effect of $Mg(OH)_2$ layer (primary reaction product between $MgCl_2$ and $Ca(OH)_2$ from cement stone). Corroborating with the literature data, it can be considered this compound as unstable and subsequently involved in some damage reactions on cement stone.

un produs primar de reacție a soluției de MgCl₂ cu Ca(OH)₂ din piatra de ciment. Prin coroborare și cu date de literatură, se poate considera că acest compus este instabil și este implicat ulterior în reacții cu efect distructiv asupra pietrei de ciment.

REFERENCES

1. M.A. Gonzalez, and E.F. Irassar, Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C₃A portland cement, *Cement and Concrete Research*, 1998, **28**(11), 1655.
2. M. Collepardi, Thaumaside formation and deterioration in historic buildings, *Cement and Concrete Composites*, 1999, **21**(2), 147.
3. O. Baghabrd Al-Amoudi, Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, *Cement and Concrete Composites*, 2002, **24**(3-4), 305.
4. 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.
5. P.K. Mehta, Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete — Another look, *Cement and Concrete Research*, 1983, **13**(3), 401.
6. S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, and R.M. Swamy, Thaumaside formation in Portland-limestone cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 1999, **29**(8), 1331.
7. R. Rasheeduzzafar, and O. Baghabrd Al-Amoudi, Magnesium–sodium sulfate attack in plain and blended cements, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1994, **6**(2), 201.
8. S.A. Hartshorn, J.H. Sharp, and R.M. Swamy, The thaumaside form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution, *Cement and Concrete Composites*, 2002, **24**(3-4), 351.
9. G. Kakali, S. Tsvivilis, A. Skarropoulou, J.H. Sharp, and R.N. Swamy, Use of mineral admixtures to prevent thaumaside formation in limestone cement mortar, *Cement and Concrete Composites*, 2003, **25**(8), 977.
10. D. Heinz, and L. Urbonas, About thaumaside 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.
11. S. Sahu, D. Exline, and M. Nelson, Thaumaside formation in stabilized coal combustion by-products, *Cement and Concrete Composites*, 2002, **24**(2), 347.
12. Q. Zhou, J. Hill, E.A. Byars, J.C. Cripps, C.J. Lynsdale, and J.H. Sharp, The role of pH in thaumaside sulfate attack, *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**(1), 160.
13. P. Brown, and R.D. Hooton, Ettringite and thaumaside formation in laboratory concrete prepared using sulphate – resisting cement, *Cement and Concrete Composites*, 2002, **24**(3), 361.
14. E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, and M.A. Gonzalez, Thaumaside formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C, *Cement and Concrete Composites*, 2005, **27**(1), 77.
15. Seung T.L., Hooton R.D., Jung H.S., Park D.H., Sik C.C. - 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.
16. N. Saca, Implication of calcium carbonate into hardening and properties of composite materials with mineral binder, PhD thesis, University POLITEHNICA of Bucharest, 2009.
17. Bădănoiu A., Voicu G. – Sulfate resistance of binary and ternary blended cements, *Romanian Journal of materials* 2008, **38** (4), 271.
18. M. Georgescu M., N. Saca, and G. Voicu, The behaviour of some blended cements containing limestone filler exposed to sulphate medium, Intern. Chemistry Conference CHEMIA 2009, Constanța.
19. T. Vuk, R. Gabrovsek, and V. Kaucic, The influence of mineral admixture on sulphate resistance of limestone cement pastes aged in cold MgSO₄ solution, *Cement and Concrete Research* 2002, **24** (4), 943.
20. S. Tsvivilis, E. Chaniotakis, G. Kakali, and G. Batis, An analysis of the properties of Portland limestone cements and concretes, *Cement and Concrete Research* 2002 **24** (2), 371-378.
21. P. Poitevin, Limestone aggregate concrete, usefulness and durability, *cement and Concrete Composites* 1999, **21** (2), 80.
22. V. Ramachandran V., Influence of sea water solution on mortar containing calcium carbonate, *Materials and Structures* 1990, **23**(4), 412.
23. W. Kurdowski, The protective layer and decalcification of CSH in the mechanism of chloride corrosion of cement paste, *Cement and Concrete research* 2004, **34** (1), 1555.
24. L. Bucea, V. Sirivivatnanon and R. Khatri – Building materials deterioration due to salt attack. Laboratory experimental program, CMIT 2005-165 Internal technical report.
25. J. Stark, and B. Wicht, Anorganische Bindemittel – zement – kalk – bindemittel – FIB Weimar, 1998.
26. J. Stark, and B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton, der Baustoff als Werkstoff, BAU PRAXIS Birkhäuser, 2001.
27. M.D.A. Thomas, C.A. Rogers, and R.F. Bleszynski, Occurrences of thaumaside in laboratory and field concrete, *Cement and Concrete Composites* 2003, **25**(8), 1045.
