

INFLUENȚE ALE UNUI ADITIV SUPERPLASTIFIANT DE TIP POLIMER CARBOXILIC ÎN SISTEMUL CIMENT-APĂ

THE INFLUENCE OF CARBOXYLATE TYPE POLYMER AS SUPERPLASTICIZER ADDITIVE TYPE IN THE WATER-CEMENT SYSTEM

CARMEN MUNTEANU*, MARIA GEORGESCU

Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, cod 011061, sector 1, București, România

Superplastifianții din categoria policarboxilaților sunt substanțe cu efect dispersant și fluidifiant puternic asupra pastelor de ciment, permițând reduceri foarte importante ale raportului apă/ciment, cu consecințe favorabile asupra rezistențelor mecanice pe care sistemele liante le dezvoltă. În funcție de natura lor și a cimentului, de dozaj, superplastifianții de tip policarboxilat determină anumite modificări în cinetica proceselor de hidratare și formare a hidrocompușilor.

Lucrarea prezintă aduce informații referitoare la influența unui aditiv superplastifiant de tip policarboxilat, asupra proceselor de hidratare și formare a structurii de întărire, rezistente, pentru sisteme liante conținând cimenturi cu compoziții mineralogice diferite, sintetizate în laborator. Aditivul superplastifiant considerat, a fost de tipul CHRYSO Fluid Premia 180, utilizat ca soluție, cu conținut de substanță activă de 21,5%±1,0% și s-a dozat în proporții de 0,3% și 0,9% substanță activă.

Influența acestui aditiv asupra proceselor de hidratare a cimenturilor, s-a urmărit prin analize de difracție cu raze X, pe paste liante, preparate cu adaosuri de superplastifiant cuprinse între 0,3% și 0,9% (stabilite pe baza unor informații de literatură).

Informații privind influența aditivului de tip policarboxilat asupra proprietăților liante, s-a apreciat prin determinări de rezistență mecanică, pe microprobe confecționate din mortare plastice, fără/cu adaos de 0,9% superplastifiant, după perioade de întărire de 2 - 28 zile. Proporția de 0,9% superplastifiant, a fost stabilită având în vedere rezultatele privind caracteristicile pastelor de ciment preparate dintr-un ciment industrial CEM I 52.5 R, aditivate cu același superplastifiant, considerat în proporții variabile, între 0,3% și 1,3%.

The polycarboxylate type superplasticizers are substances with dispersing and fluidizing effect on cement pastes, allowing a very important reduction of the water/cement ratio, with favorable influences on mechanical strengths that the binding materials are developing. Depending on their nature, cement nature and dosage, the polycarboxylate superplasticizers cause certain changes in the kinetics of hydration processes and hydrates formation.

This paper brings information regarding the influence of polycarboxylate type superplasticizers on hydration processes and on the hardening structure formation for binding systems containing cements with different mineralogical compositions, synthesized in laboratory. The considered superplasticizer additive was CHRYSO Fluid Premia 180 type, used as a solution, containing the active substance in the proportion of 21.5 % ± 1.0%. Their dosage was in proportion of 0.3 % and 0.9%, related to the cement (these values were chosen based on literature data).

The influence of this additive on cements hydration processes was investigated by X-ray diffraction analysis on the binding pastes, after hardening till 28 days.

Information regarding the influence of the polycarboxylate additive on the binding properties were assessed by mechanical strength measurements on micro samples prepared from plastic mortars without/with addition of 0.9 % superplasticizer, after hardening periods of time 2-28 days. The proportion of 0.9% superplasticizers was selected considering the results obtained on the cement pastes prepared from an ordinary Portland cement CEM I 52.5 R with the same superplasticizer additive, varying the proportion between 0.3% and 1.3%.

Keywords: metakaolin, pozzolana, mortar, concrete

1. Introducere

Polimerii de tip carboxilat, utilizabili ca superplastifianți în betoane, derivă din combinații ale monomerilor acrilici, cu diferiți substituenți. Majoritatea acestor substanțe constau dintr-un lanț carbonic principal, de tip poli-acrilat sau poli-metacrilat, de care sunt atașate grupări laterale (lanțuri grefate), de tip polietilen-oxid (PEO), polipropilen-oxid (PPO) sau mixte – PEO-PPO [1]. Policarboxilații acționează, similar altor superplastifianți, ca dispersanți puternici în sistemul ciment-apă și ca reducători de apă foarte puternici, cu consecințe asupra conservării resurselor naturale și protecției mediului. Principalele consecințe sunt:

1. Introduction

Carboxylate type polymers, used as superplasticizers in concrete, derive from acrylic monomers combinations with various substitutes. Most of these substances consist of a carbon main chain, polyacrylate or polymethacrylate type, at which different pendent groups are attached (as side chains). These can be: polyethylene oxides (PEO), polypropylene oxides (PPO) or mixed groups like PEO – PPO [1]. Into the binding systems polycarboxylates act like other superplasticizers, as strong dispersible agents in cement – water system and also, as very high-range water-reducers, with multiple consequences as:

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40744 378 029, email: carmen.munteanu99@yahoo.com

- facilitatea includerii în compoziția mortarelor/betoanelor, a unor materiale silicioase, fine (cenușă de termocentrală, silice ultrafină, metacaolinit);

- reducerea implicită a emisiei de CO₂ asociată fabricării cimentului, prin substituția parțială a acestuia cu adaosuri silicioase;

- reducerea consumului de apă pentru producerea betoanelor de serie mare (infrastructură) – estimată în unele surse, la 200 milioane m³/an (considerând o reducere medie de 20% la folosirea superplastifiantilor [1-7].

Acțiunea superplastifiantilor în sistemul ciment-apă este complexă, cuprinzând atât fenomene fizice – adsorbția nespecifică la suprafața particulelor de ciment, cu repulsia electrostatică a acestora, cât și chimice – chemosorbția, complexarea ionică și reacții chimice de formare a hidrocompușilor, în corelare cu natura cimentului și a aditivilor superplastifianți.

În acest sens, repulsia electrostatică, determinată de adsorbția superplastifiantilor la suprafața particulelor de ciment și încărcarea negativă a acestora este importantă pentru superplastifiții de tipul condensatelor sulfonate naftalenformaldehydice sau melaminformaldehydice.

În cazul superplastifiantilor din categoria policarboxilaților este importantă adsorbția acestora la suprafața particulelor de ciment, prin grupările COO⁻, lanțurile polimere, etilen-oxid, neutre, care formează straturi la suprafața granulelor de ciment, asigurând neutralitatea electrică a acestora.

Ca urmare, apare un efect de împiedecare sterică, lanțurile neutre ale polimerului împiedecând floclarea particulelor, cu formare de aglomerări [8-10].

Acțiunea superplastifiantilor în sistemul ciment-apă, capătă un grad și mai mare de complexitate pentru sistemele liante mixte, cu adaosuri silicioase. În cazul acestora, superplastifiții se adsorb și la suprafața particulelor fine de material silicios, ceea ce face ca necesarul de superplastifiant care să asigure o bună lucrabilitate să crească [1].

Consecința a acțiunii complexe a superplastifiantilor în sistemul ciment-apă, prezența acestora determină modificări în cinetica proceselor de hidratare și formare a structurii de întărire, în corelare cu caracteristicile compoziționale ale cimentului și natura superplastifiantului [1,11,12].

Lucrarea prezintă aduce unele informații referitoare la influența unui aditiv de tip policarboxilat asupra proceselor de hidratare ale unor cimenturi cu compoziții mineralogice diferite, sintetizate în laborator și asupra dezvoltării rezistențelor mecanice la întărirea acestora.

- facile inclusion of silicious materials like fly ash, silica fume and metakaolinite in the composition of the the mortar/concrete;

- implicate reduction of CO₂ emission associated with cement production, by partial substitution of cement with siliceous additions;

- reduction of water consumption for large series of concrete production (infrastructure) – estimated from the last sources at 200 million m³/year (assuming an average reduction of 20 % by using of superplasticizers) [1-7].

Superplasticizers action on cement-water system is very complex, including both physical phenomena – the non-specific adsorption on the surface of cement grains with their electrostatic repulsion - and chemical phenomena – chemosorption, ion complexation and chemical reactions of hydrates formed, in correlation with cement and superplasticizers nature.

In this regard, the electrostatic repulsion, determined by adsorption of superplasticizers on the surface of cement grains and their negative charge is important for naphthalene formaldehyde sulphonates and melamine formaldehyde sulphonates type superplasticizers.

In the case of polycarboxylate type superplasticizers, their adsorption on the surface of cement grains by COO⁻ groups is very important. The neutral ethylene-oxide polymer chains build up layers on the surface of cement grains and provide their electrical neutrality. As a result, there is a steric inhibition effect and the neutral polymer chains prevent the flocculation of particles with clusters formation [8-10].

Superplasticizers action on cement – water system acquires a greater complexity degree for the blended cements with siliceous admixtures. For these binders, superplasticizers are also adsorbed on the surface of siliceous fine grains which makes necessary a greater amount of superplasticizer to ensure a good workability [1].

A consequence of complex action of superplasticizers in the cement-water system, is that their presence causes changes in the kinetics of hydration process as well as in the strengthen structure formation, in conjunction with compositional characteristics of cement and superplasticizer's nature and dosage [1, 11, 12].

This paper brings some information regarding the influence of a polycarboxylate type superplasticizer on the hydration processes of cements with different mineralogical compositions, synthesized in the laboratory as well as on the development of mechanical strengths during of hardening process.

2. Experimental

For clinker's synthesis from which, subsequently

2. Cercetări experimentale

Pentru sinteza în laborator a clincherelor din care ulterior s-au preparat cimenturi, s-au utilizat compuși chimic puri - CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . S-au realizat amestecuri din acești compuși, corespunzătoare compozițiilor mineralogice prezentate în tabelul 1.

Caracteristicile modulare ale clincherelor sintetizate în laborator sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

Compoziții mineralogice ale clincherelor sintetizate
Mineralogical compositions of the synthesised clinkers

Indicativ clincher <i>Clinker indicative</i>	Compoziția mineralogică <i>Mineralogic composition (%)</i>			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
A	58	16	12	14
B	62	16	6	16
C	55	18	10	17
D	45	32	-	23

Sinteza s-a realizat prin arderea amestecurilor oxidice, stoechiometric corespunzătoare compozițiilor mineralogice, la temperatura de 1350°C , cu palier o jumătate de oră și răcire bruscă, în aer.

Verificarea gradului de clincherizare s-a realizat prin determinarea conținutului de calce liberă din clinchere, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3. Valorile foarte mici, obținute pentru clincherele C și D sunt explicabile prin compoziția mineralogică a acestora: conținuturi mai mici de C_3S , proporții mai mari de C_4AF și, pentru ultimul din ele, lipsa C_3A .

Valoarea puțin mai mare de 2%, determinată pentru clincherul A, arată o clincherizare mai dificilă a acestuia, în corelare cu conținutul mai mare de C_3S și C_3A și corespunzător mai mic, de C_4AF .

Clincherele obținute au fost măcinate, împreună cu un adaos de 5% ghips, până la o finețe corespunzătoare suprafeței specifice Blaine de aproximativ $3000\text{ cm}^2/\text{g}$.

Aditivul superplastifiant considerat, din categoria polimerilor carboxilați, a fost de tipul CHRYSO Fluid Premia 180, utilizat ca soluție, cu conținut de substanță activă de $21,5\% \pm 1,0\%$. Influența acestui aditiv asupra proceselor de hidratare a cimenturilor, s-a urmărit prin analize de difracție cu raze X, pe paste liante, preparate cu raport apă/ciment = 0,4 și adaosuri de superplastifiant cuprinse între 0,3% și 0,9% (în baza informațiilor din fișa tehnică a aditivului).

Informații privind influența aditivului de tip policarboxilat asupra proprietăților liante, s-au obținut prin determinări de rezistență mecanică, pe microprobe prismatice de dimensiuni $15 \times 15 \times 60\text{ mm}$, confecționate din mortare plastice, cu adaos de 0,9% superplastifiant, preparate cu raport ciment/nisip = 1/3 și raport apă/ciment = 0,35, după perioade de întărire de 2, 7 și 28 zile. Pentru

Tabelul 2

Caracterizarea modulară a clincherelor sintetizate
Chemical moduls of the synthesised clinkers

Caracterizarea modulară a clincherelor <i>Chemical modulus of the clinkers</i>	Tip clincher/Type of clinker			
	A	B	C	D
Gradul de saturare în $\text{CaO} - S_k$ <i>Lime saturation S_L</i>	0.96	0.94	0.94	0.86
Modulul de silice - M_{Si} <i>Silica ratio R_S</i>	1.72	2.01	1.60	1.85
Modulul de alumină - M_{Al} <i>Alumina ratio R_A</i>	1.62	1.07	1.31	0.64

Tabelul 3

Conținutul de calce liberă în clincherele sintetizate în laborator
Free lime content in the synthesised clinkers

Calce liberă / Free lime, $\text{CaO} (\%)$	Tip clincher / Type of clinker			
	A	B	C	D
	2.43	1.76	0.66	0.22

cements were prepared, chemically pure substances were used: CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 . Corresponding mineralogical compositions of the clinkers are presented in Table 1. Modulus features of synthesized clinkers are presented in Table 2.

The synthesis of the clinkers supposed the stoichiometric oxide mixtures preparation, corresponding to mineralogical compositions, and after that, the burning at 1350°C for a half an hour and subsequently rapid cooling in air. The clinkering degree was verified by determination of free calcium oxide content. The results are presented in Table 3. Very small unbound CaO values obtained for clinker C and D are explained by their mineralogical composition: lower content of C_3S , higher proportion of C_4AF and as well as lack of C_3A .

The slightly greater than 2% CaO value determined for clinker A, shows a more difficult clinkering of this, in correlation with higher C_3S and C_3A content and small content of C_4AF .

The synthesized clinkers were ground with a gypsum additive in proportion of 5%, at the fineness corresponding to specific surface area of approximately $3000\text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine.

The considered polycarboxylate superplasticizer additive was CHRYSO Fluid Premia 180 type, used as solution containing the active substance in the proportion of $21.5\% \pm 1.0\%$. The influence of this additive on the cement hydration processes was investigated by X-ray diffraction analysis on binding pastes, prepared with water/cement ratio = 0.4 and superplasticizer additive of 0.3% and 0.9% (based on technical information of additive sheet).

Information regarding the polycarboxylate additive influence on binding properties were obtained by measurements of mechanical

comparație, s-au considerat și probe fără superplastifiant, preparate din mortar cu raport apă/ciment = 0,5.

Proporția de 0,9% superplastifiant, a fost stabilită având în vedere rezultatele privind caracteristici ale pastelor de ciment preparate dintr-un ciment industrial CEM I 52,5 R, aditivate cu același superplastifiant, considerat în proporții variabile, între 0,3% și 1,3% [13].

3. Rezultate experimentale

3.1 Influențe ale aditivului superplastifiant asupra proceselor de hidratare-hidroliză a cimenturilor sintetizate în laborator

Analizele difractometrice, realizate pe paste de ciment fără și cu aditiv superplastifiant au pus în evidență procesele de hidratare a compușilor mineralogici din cimenturi, prin reducerea

strengths on microsamples with sizes of 15x15x60 mm, made from plastic mortars, with cement/sand ratio = 1/3 and water/cement ratio = 0.35, with 0.9% superplasticizer, after 2, 7 and 28 days of hardening. For comparison, samples without superplasticizer, prepared from mortar with water/cement ratio = 0.5, were tested.

The proportion of 0.9 % superplasticizer, was established considering the results obtained for cement pastes characteristics prepared with an industrial Portland cement CEM I 52.5 R, with the same superplasticizer additive, dosed in proportions of 0.3 % - 1.3 % [13].

3. Results and discussions

3.1. The influence of superplasticizer additive on hydration – hydrolysis processes of synthesized cements

X-ray diffraction analysis performed on

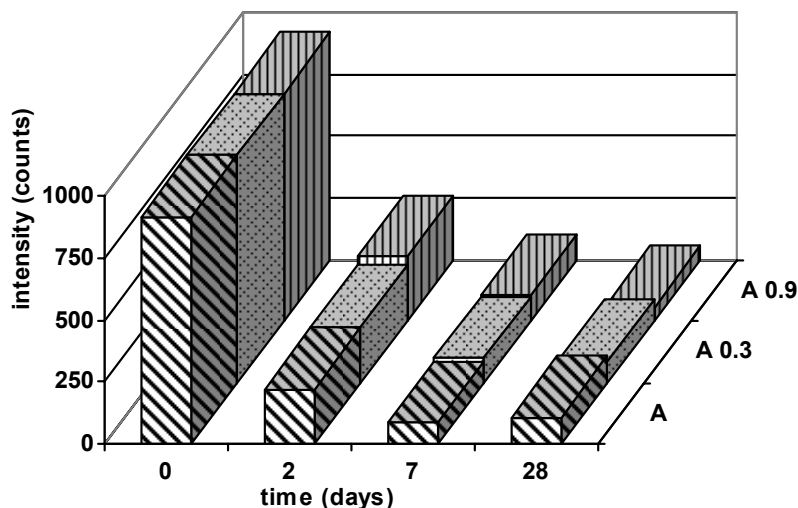


Fig. 1 - Intensități ale interferențelor specifice compușilor (C_3S și C_2S) în cimentul A nehidratat și hidratat, fără și cu superplastifiant (0,3% și 0,9%) / Intensities of specific interference for C_3S and C_2S in anhydrous cement A and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% PC admixture.

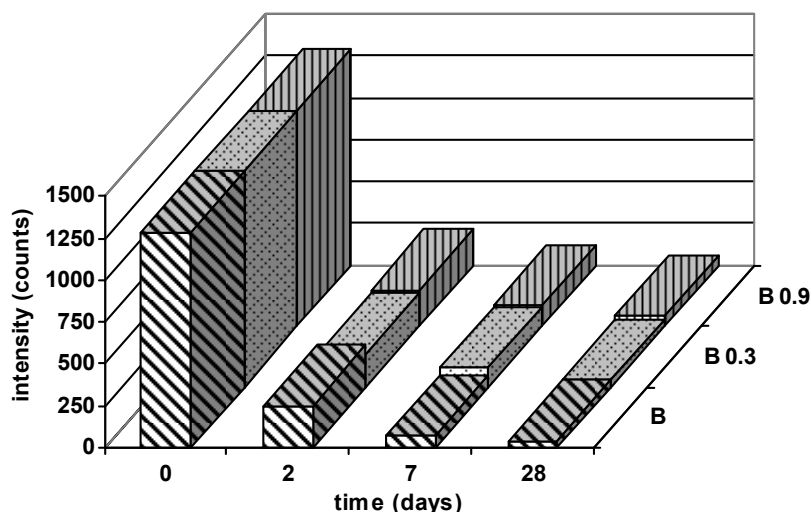


Fig. 2 - Intensități ale interferențelor specifice compușilor (C_3S și C_2S) în cimentul B nehidratat și hidratat, fără și cu superplastifiant (0,3% și 0,9%) / Intensities of specific interference for C_3S and C_2S in anhydrous cement B and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% PC additive.

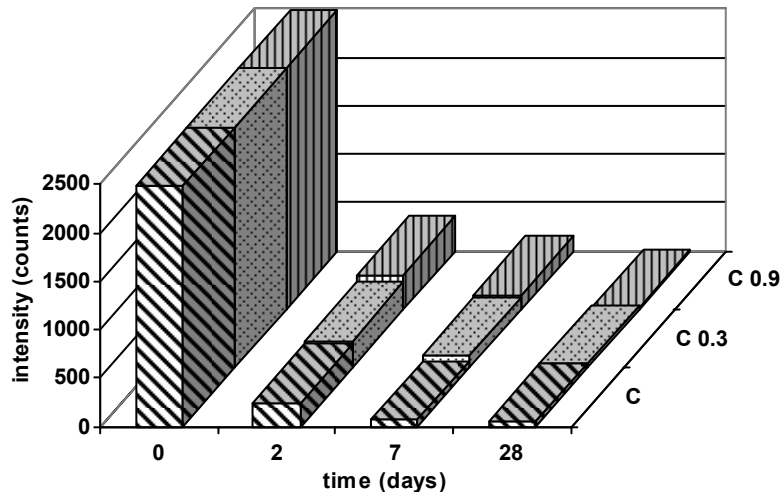


Fig. 3 - Intensități ale interferențelor specifice compușilor (C_3S și C_2S) în cimentul C nehidratat și hidratat, fără și cu superplastifiant (0,3% și 0,9%) / Intensities of specific interference for C_3S and C_2S in anhydrous cement C and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% PC admixture.

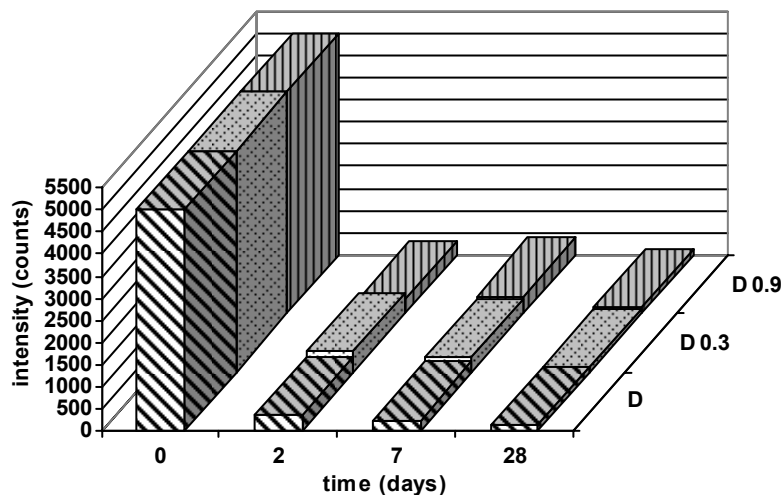


Fig. 4 - Intensități ale interferențelor specifice compușilor (C_3S și C_2S) în cimentul D nehidratat și hidratat, fără și cu superplastifiant (0,3% și 0,9%) / Intensities of specific interference for C_3S and C_2S in anhydrous cement D and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% PC admixture.

intensității interferențelor specifice, paralel cu creșterea duratei de hidratare. Totuși, interferențe ale silicaților de calciu se mai regăsesc cu intensități mici chiar și după 28 zile.

Ghipsul conținut în cimenturi se consumă chiar în prima zi de întărire, pe difractogramele probelor hidratate 2-28 zile, nu se mai decelează interferențe ale sale.

Pe baza analizelor difractometrice, s-au realizat prelucrările grafice din figurile 1-5, care permit unele aprecieri semicantitative privind procesele de hidratare în sistemele liante aditivate. Aceste reprezentări sugerează evoluția proceselor de hidratare a compușilor silicatici din cimenturi, ca principali compuși mineralogici, respectiv, gradul de hidratare al acestor compuși, care poate fi considerat reprezentativ pentru cimenturi, având în vedere ponderea majoritară în ele, a acestor compuși. Considerând și datele prezentate în

cement pastes without and with superplasticizer additive highlighted the hydration processes of cement's mineralogical compounds by reducing of the intensity of specific peaks, parallel with increasing of the hydration time. However, the peaks of calcium silicates with low intensity were found even after 28 days. The gypsum was consumed even in the first days of hardening, so the X-ray patterns of hydrated samples for 2 – 28 days, no revealed its peaks.

Based on X-ray diffraction analysis, the graphic representations were carried out in Figures 1 – 5, which allows semiquantitative assessments of hydration processes in the binding systems with additive. These representations suggest the evolution of silicates processes hydration (these being the main mineralogical compounds), as well as their hydration degree, which can be considered as representative for cements.

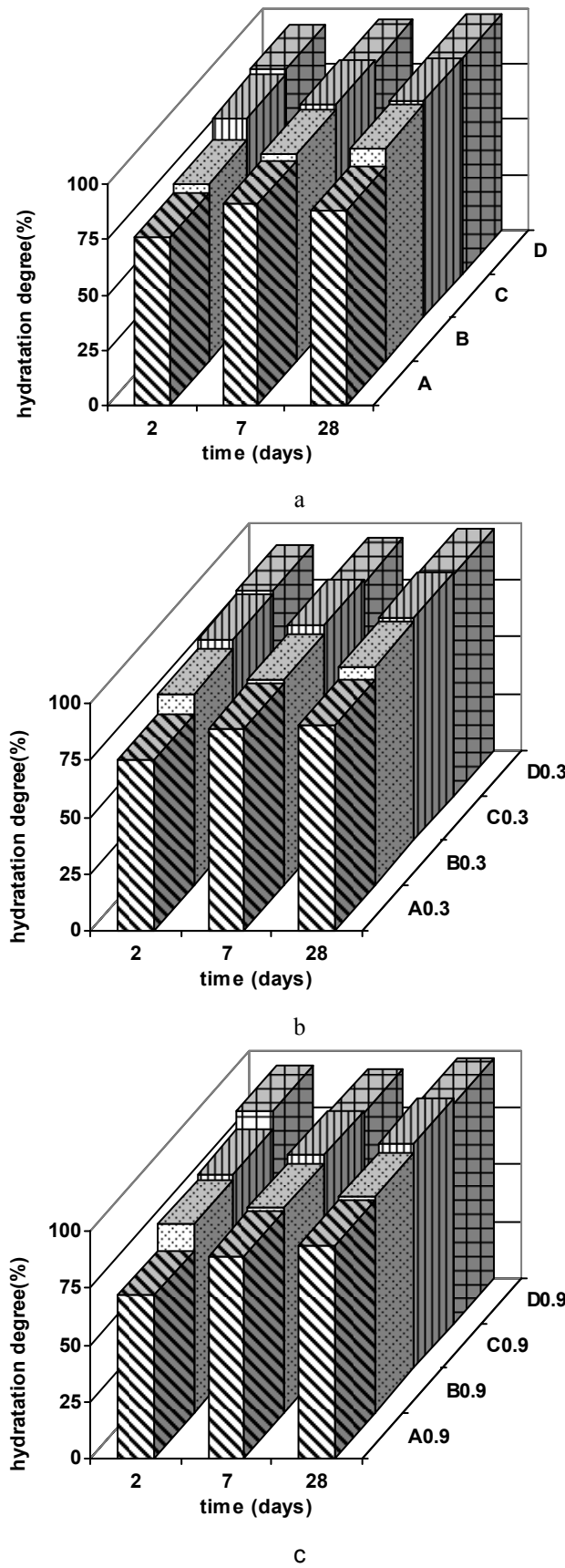


Fig. 5 - Evoluția gradului de hidratare a compușilor (C_3S și C_2S) din cimenturile A, B, C, și D: a - fără superplastifiant; b - cu 0,3% superplastifiant; c - cu 0,9% superplastifiant /Hydration degrees for (C_3S and C_2S) compounds in A, B, C and D cements: a - without superplasticiser; b - with 0.3% superplasticiser; c - with 0.9% superplasticiser.

figura 5, care redă gradul de hidratare a compușilor silicatici din cimenturile analizate se pot contura unele idei privind influența aditivului superplastifiant asupra hidratării cimenturilor.

Cimenturile B, C și D se hidratează mai intens decât cimentul A, așa cum se poate constata din figurile 1-4 și, foarte clar, din figura 5 – gradele de hidratare la 2 zile, fiind de aproximativ 80-93% pentru cimenturile B, C, și D, față de 76% pentru cimentul A. Compoziția mineralogică teoretică, a clincherelor, nu justifică o astfel de reactivitate. Considerând însă, și calcea liberă din clinchere, se poate aprecia că, compoziția mineralogică reală a clincherului A este întrucâtva diferită de cea teoretică. Valoarea mai mare a calcei libere sugerează un conținut de C_3S real, mai mic decât cel impus, teoretic. Dacă după conținutul teoretic de C_3S , cimenturile analizate se plasează în seria

$$B > A > C > D,$$

practic, după intensitățile interferențelor principale, seria de variație (semicantitativă) este:

$$D > C > B > A,$$

aceeași cu seria de variație a CaO liber. În bună corelare cu aceasta, gradul de hidratare inițială al compușilor silicatici (în principal, C_3S), diminuează în seria:

$$D > C > B > A$$

Clincherizarea foarte bună a compoziției D este explicabilă atât prin conținutul mai mic de C_3S , cât și prin valoarea mică a M_{Al} .

Aditivul superplastifiant întârzie, într-o oarecare măsură, hidratarea silicaților de calciu din cimenturi, influență care se poate extinde la cimenturile ca atare. Efectul întârziator, concretizat prin grade de hidratare mai mici ale silicaților de calciu, este mai accentuat pentru proporția mai mare de aditiv (0,9%) și se manifestă îndeosebi, în primele două zile de hidratare (cimenturile A, C, cu conținut mai mare de faze aluminat+feritaluminat). Este posibil ca acest aditiv să se adsorbă preferențial pe aceste faze, așa cum s-a constatat în alte lucrări, pentru aditivi NSF și MSF [11, 12], formând pelicule neutre la suprafața particulelor anhidre. Proporția mică de aditiv (0,3%) întârzie în măsură mai mică hidratarea inițială, asupra hidratării finale având chiar un efect favorabil (D, C, A).

Principalii hidrocompuși care se formează prin hidratarea cimenturilor, hidrosilicații de calciu CSH nu se decelează roentgenografic, datorită caracterului foarte slab cristalin, aproape gelic, pe care aceștia îl au. Nu se decelează, prin interferențe distincte, nici hidrocompuși de tipul hidrosulfataluminaților de calciu – tri sau monosulfat. Având în vedere că ghipsul se consumă rapid prin hidratare, este de presupus formarea rapidă de etringit (în prima zi) și transformarea sa, de asemenea, rapidă, în compusul monosulfat, a cărui existență este de presupus, sub formă de soluții solide, AFm, slab

Taking into account the data presented in Figure 5, which gives the hydration degree of silicate compounds in analyzed cements, can outline some ideas about the influence of superplasticizer on the cements hydration.

The hydration of cements B, C and D is more intense than those of the cement A, as can be seen in Figures 1 – 4, and very clear, in Figure 5. The hydration degrees after 2 days are about 80 – 93 % for cements B, C and D, compared with 76 % for cement A. Theoretical mineralogical composition of the clinkers does not justify reactivity. However, considering the free calcium oxide of the clinkers, we can assume that the real mineralogical composition of clinker A is somewhat different from the theoretical one. The higher value of free calcium oxide suggests a real content of C_3S lower than the theoretical one. If after the theoretical content of C_3S , the investigated cements are placed in the series of:

$$B > A > C > D,$$

in practice, based on the intensities of the main peaks, the variation series (semiquantitative) is:

$$D > C > B > A,$$

the same with the series of free CaO variation. In good correlation with this statement, the initial hydration degree of silicates (mainly C_3S) decreases in the series of:

$$D > C > B > A$$

The very good clinkering of composition D could explained both by his less content of C_3S and low alumina ratio value.

The superplasticizer additive delays, in some extent, the hydration of calcium silicates, influence that can be extended to cement themselves. Retarding effect, concretized in lower hydration degrees of calcium silicates is more pronounced for higher proportion of additive (0.9%) and it appears especially in the first two days of hydration - cements A and C with higher content of aluminate and ferritealuminat phases. It is possible that this additive be adsorbed preferentially on these phases, as has been found in another papers [11, 12], forming neutral thin films on the surface of anhydrous grains. Small proportion of additive (0.3%) delays in smaller measure the initial hydration, but extending to the final hydration, it has a favorable effect (cements D, C and A).

The main hydrates formed by cements hydration - calcium silicate hydrates are not identified by XRD analysis due to their low crystalline character (they are almost as gel). There are not observe, specific peaks, either for hydrates like calcium aluminate sulfate hydrates - three or mono-sulfated. Since gypsum is consumed quickly by hydration, it is assumed the rapid formation of etringite (in the first day) and its rapid transformation in monosulfate, whose existence is assumed to be in the form of solid solution, AFm poorly crystalized. The slow shaped

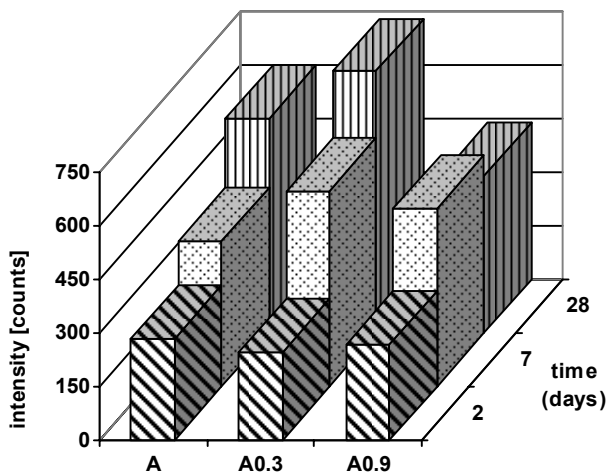


Fig. 6 - Intensități ale interferenței 2,63 Å, specifică Ca(OH)₂ - în cimentul A hidratat 2, 7 și 28 zile - fără aditiv și în prezență de 0,3 respectiv 0,9 % superplastifiant / Intensities of 2.63 Å interference specific for Ca(OH)₂ in A cement – anhydrous and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% superplasticiser.

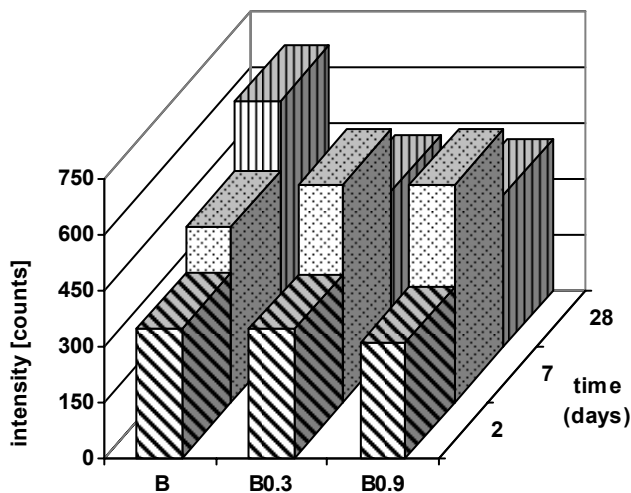


Fig. 7 - Intensități ale interferenței 2,63 Å, specifică Ca(OH)₂ - în cimentul B hidratat 2, 7 și 28 zile - fără aditiv și în prezență de 0,3 respectiv 0,9 % superplastifiant / Intensities of 2.63 Å interference specific for Ca(OH)₂ in B cement – anhydrous and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% superplasticiser.

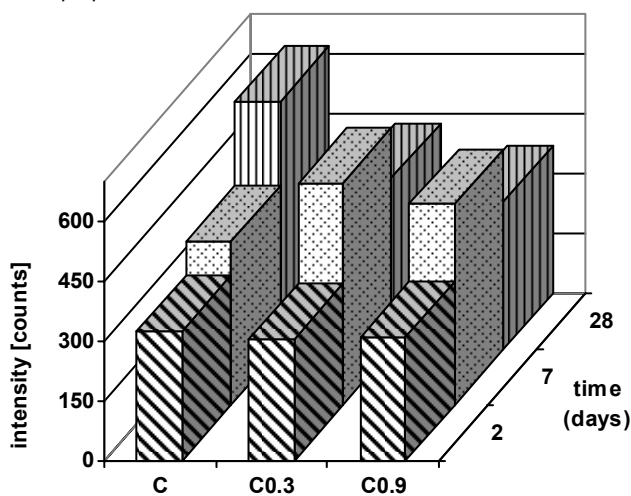


Fig. 8 - Intensități ale interferenței 2,63 Å, specifică Ca(OH)₂ - în cimentul C hidratat 2, 7 și 28 zile - fără aditiv și în prezență de 0,3 respectiv 0,9 % superplastifiant / Intensities of 2.63 Å interference specific for Ca(OH)₂ in C cement – anhydrous and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% superplasticiser.

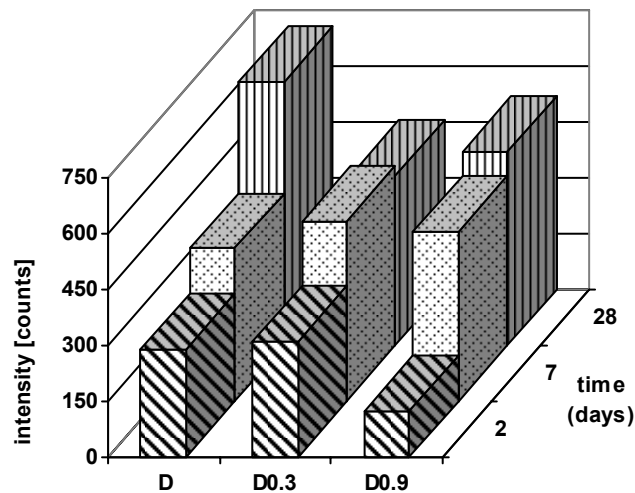


Fig. 9 - Intensități ale interferenței 2,63 Å, specifică $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - în cimentul D hidratat 2, 7 și 28 zile - fără aditiv și în prezență de 0,3 respectiv 0,9 % superplastifiant / Intensities of 2.63 Å interference specific for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in D cement – anhydrous and hydrated in the presence of 0.3 and 0.9% superplasticizer.

cristalizate. Proeminența puțin conturată, pe difractogramele cimenturilor hidratate, corespunzătoare la $2\theta = 11,74^\circ$ constituie un indiciu în acest sens.

Singurul hidrocompus cristalin, decelat roentgenografic, este $\text{Ca}(\text{OH})_2$. În figurile 6-9 se prezintă evoluția interferențelor 2,63 Å, ca un indiciu aproximativ al cantității de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ format prin hidratarea cimenturilor - fără și cu aditiv superplastifiant.

În general, intensitățile interferențelor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cresc în timp paralel cu progresarea proceselor de hidratare-hidroliză. Unele variații discontinue constatate în evoluția acestor interferențe pot sugera modificări ale bazicității hidrosilicaților de calciu, sau în gradul de carbonare și deci a cantității de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la anumite perioade de timp. În corelare cu hidratarea mai intensă a cimenturilor D, C și B, este și formarea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - interferențe mai intense, comparativ cu cimentul A.

Aditivul superplastifiant utilizat în cele două proporții influențează și formarea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prin hidratarea-hidroliza cimenturilor. Intensități mai mici ale interferenței specifice $\text{Ca}(\text{OH})_2$, în cimenturile cu conținut de 0,9% superplastifiant, îndeosebi, sugerează cantități mai mici de hidroxid de calciu și/sau, eventual, grade de cristalinitate mai mici. Este de presupus o întârziere a procesului de cristalizare a acestui compus în prezența superplastifiantului, îndeosebi pentru o proporție mai mare.

3.2 Influențe ale aditivului superplastifiant asupra comportării fizico-mecanice a lianților sintetizați în laborator

Datele referitoare la rezistențele la compresiune ale probelor de mortare preparate din cimenturile A, B, C, D, fără aditiv (fig. 10), relevă creșterea continuă în timp, a acestora, paralel cu

proeminența pe hidratarea cimenturilor, corespunzătoare la $2\theta = 11,74^\circ$, este un semn în acest sens. Singurul hidrat cristalin identificat este $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Figurile 6 - 9 prezintă evoluția intensității de 2.63 Å pic, ca un semn de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cantitate, formată prin hidratarea de cimente fără sau cu superplastifiant aditivi.

De obicei, intensitățile de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ specifice picuri cresc în paralel cu hidratarea - hidroliza timp. Unele variații discontinue observate în evoluția acestor picuri pot sugera unele schimbări de bazicitate silicatilor de calciu sau de gradul de carbonare și deci a cantității de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la anumite perioade de timp. Formarea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ este în bună corelație cu o hidratare mai intensă a cimenturilor D, C și B - mai intense de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ picuri pentru aceste cimente în comparație cu cimentul A. În cele două proporții considerate, aditivul superplastifiant influențează formarea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prin hidratarea - hidroliza de ciment. Intensități mai mici ale picurilor specifice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în cimenturile care conțin 0,9% superplastifiant sugerează, în particular, cantități mai mici de hidroxid de calciu și/sau, eventual, grade de cristalinitate mai mici. Este de presupus o întârziere a procesului de cristalizare în prezența superplastifiantului, îndeosebi pentru o proporție mai mare.

3.2. The influence of superplasticizer additive on mechanical behavior of synthesized binders

Experimental data regarding the compressive strengths of mortar samples made from cements A, B, C and D without additive (Figure 10) exhibit the continuous growth over time, in parallel with hydration evolution. The initial strengths (after 2 days) are differently depending on mineralogical composition of cements.

The following series can be considered:

evoluția hidratării. Rezistențele inițiale (la 2 zile) variază în funcție de compoziția mineralogică a cimenturilor, în seria:

$$C \cong A > D > B,$$

primele cimenturi dezvoltând rezistențe inițiale care reprezintă aproximativ 45% din valoarea rezistenței la 28 zile. Comportarea foarte bună a cimenturilor C și A se poate corela cu gradul de hidratare al C_3S (cimentul C) și cu conținutul mare de C_3A și mic de C_2S (cimentul A). Rezistențele inițiale mici ale cimentului B (și oarecum, ale cimentului D) sunt explicabile având în vedere caracteristicile compoziționale: un conținut mare de C_2S și mic de C_3S – cimentul D și un conținut real de C_3S în cimentul A, mai mic decât cel teoretic, proiectat.

La 28 zile, rezistențele mecanice au valori relativ apropiate, cu excepția cimentului D, pentru care acestea sunt mai mici, în corelare cu conținutul mic de C_3S , mare de C_2S și lipsa C_3A care ar putea activa hidratarea acestuia din urmă.

$$C \cong A > D > B,$$

the first cements developing initial strengths which represent about 45 % of the strength value after 28 days. The very good behavior of cements C and A can be correlated with hydration degree of C_3S (cement C) and higher content of C_3A and lower content of C_2S (cement A). Low initial strengths of cement B (and somehow of cement D) can be explained taking into consideration the compositional characteristics: a higher content of C_2S and a lower content of C_3S – cement D and a real smaller content of C_3S in cement B, than theoretical one.

At 28 days, the mechanical strengths are relatively closely for all cements, excepting cement D, for that, strength's value is smaller, in correlation with a low C_3S content, high C_2S

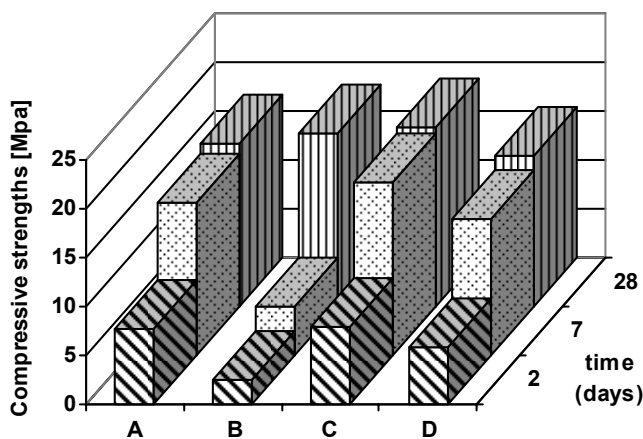


Fig. 10 - Rezistențe la compresiune ale probelor de mortar preparate din cimenturile A, B, C și D, fără aditiv / Compressive strengths of the mortar samples prepared with A, B, c and D cements without additive.

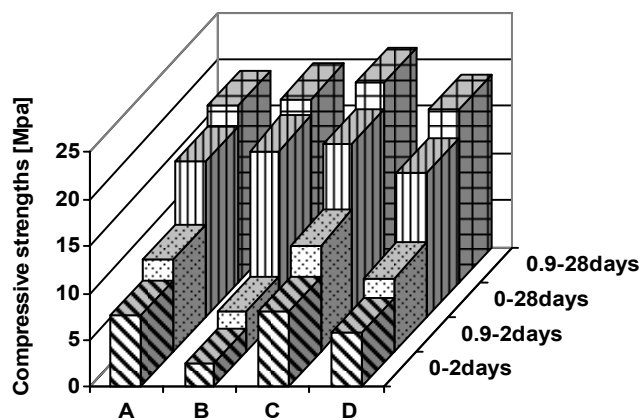


Fig. 11 - Rezistențe la compresiune ale probelor de mortar preparate din cimenturile A, B, C și D - fără aditiv și cu 0,9% aditiv superplastifiant de tip policarboxilic, după întărire 2 zile și 28 zile / Compressive strengths of the mortar samples prepared from A, B, C and D cements – without additive and with 0.9% superplasticiser additive, after 2 and 28 days of hardening.

Considerând datele prezentate în figura 11, referitoare la rezistențele mecanice ale cimenturilor fără aditiv și cu 0,9% aditiv superplastifiant de tip policarboxilic, se poate aprecia că prezența acestuia influențează favorabil rezistențele mecanice, determinând o creștere a acestora, în cazul tuturor cimenturilor și pentru ambele termene de întărire considerate, cu aproximativ 12-20%. Pentru probele cu aditiv, se păstrează aceeași serie de variație a rezistențelor mecanice, în corelare cu compoziția mineralogică, ca și pentru cimenturile neaditivate, efectul favorabil al prezenței aditivului asupra rezistențelor inițiale fiind mai important în cazul cimenturilor C, A și D. Pentru 28 zile creșterile de rezistență sunt comparabile, astfel încât valorile acestora sunt foarte apropiate pentru cimenturile A, B, C și ceva mai mici pentru cimentul D.

Având în vedere și influența aditivului policarboxilic asupra gradului de hidratare a C_3S , creșterile de rezistență pentru cimenturile aditivate cu 0,9% superplastifiant pot fi considerate drept consecință îndeosebi, a reducerii cantității de apă de amestecare în prezența superplastifiantului, astfel încât să se obțină mortare cu lucrabilitate comparabilă pentru probele cu și fără aditiv. Raportul a/c mai mic în compozițiile cu superplastifiant favorizează dezvoltarea unor structuri de întărire mai compacte și, corelat cu aceasta, a unor rezistențe mecanice superioare compozițiilor neaditivate.

4. Concluzii

Pe baza datelor experimentale prezentate, se pot formula următoarele concluzii :

- Viteza de hidratare a cimenturilor preparate din clincherele sintetizate în laborator a fost într-o bună corelare cu compoziția mineralogică reală a clincherelor, apreciată pe baza analizelor difractometrice și a determinării CaO liber în clinchere. Aceasta a fost întrucâtva diferită de compoziția teoretică (impusă), îndeosebi sub aspectul conținutului de C_3S .

- Aditivul superplastifiant de tip policarboxilat întârzie, într-o oarecare măsură, hidratarea silicaților de calciu din cimenturi, efectul întârziator, concretizat prin grade de hidratare mai mici ale silicaților de calciu, fiind mai accentuat pentru proporția mai mare de aditiv (0,9%) și se manifestă îndeosebi, în primele două zile de hidratare (cimenturile A, C, cu conținut mai mare de fază aluminat și feritaluminat de calciu, pe care aditivul superplastifiant se poate adsorbi preferențial).

- Hidrocompusul cristalin, decelat roentgenografic a fost $Ca(OH)_2$ asupra cristalizării căruia, aditivul superplastifiant pare a avea o influență frământantă.

- În dezvoltarea rezistențelor mecanice ale cimenturilor cercetate, compoziția mineralogică reală a acestora și gradul de hidratare al silicaților

content and the lack of C_3A , the last having a possible intensification influence on the cement hydration.

Considering the experimental data presented in Figure 11 regarding the mechanical strengths of cements without and with 0.9 % polycarboxylate superplasticizer additive, it can be noticed that the presence of this, influences in a positive manner the mechanical strengths inducing an increase of these with approximately 12 – 20 %, for all cements and for both hardening periods of time.

For the samples with additive, the same range of mechanical strengths variation, in correlation with mineralogical composition, as well as for cements without additive is kept. The positive effect of the additive on the initial strengths is more important for cements C, A and D. After 28 days, the strengths increases are comparable, so their values are very closely for cements A, B and C and somewhat lower for cement D.

Taking into account also the polycarboxylate additive influence on the hydration degree of C_3S , the strength increases for cements with 0.9 % superplasticizer, can be considered mainly as consequence of the reducing of mixing water necessary for obtaining of similar workability. Lower w/c ratio of compositions with superplasticizer promotes the development of a more compact hardening structure and in correlation with this, the development of higher mechanical strength in comparison with the compositions without additive.

4. Conclusions

Based on the above experimental data, we can conclude:

- The hydration rate of prepared cements from laboratory synthesized clinkers was in good correlation with the real mineralogical composition of clinker, estimated on the basis of X-ray diffraction analysis and on the free CaO values in clinkers. This composition was somehow different in comparison with the theoretical one (prescribed), especially in terms of content of C_3S content.

- The polycarboxylate superplasticizer additive delays, to some extent, calcium silicates hydration, the retarding effect concretised in a lower hydration degree of calcium silicates, being more pronounced for higher proportion of additive (0.9%). Particularly it appears in the first two days of hydration (especially for cements A and C with a higher content of calcium aluminate and calcium ferritealuminate phases, on which the superplasticizer additive can preferentially adsorb).

- The crystalline hydrate identified by XRD analysis was $Ca(OH)_2$, of which crystallization process seems to be hindered by the

(în principal, C₃S) au avut un rol important.

➤ Prezența aditivului superplastifiant influențează favorabil rezistențele mecanice, determinând creșteri ale acestora cu aproximativ 12-20%. Aceste creșteri trebuie corelate cu diminuarea raportului apă/ciment, pentru obținerea mortarelor lucrabile, în prezența aditivului policarboxilic (0,35 față de 0,5 în absența acestuia).

REFERENCES

1. N. Spiratos, M. Pagé, N.P. Mailvaganam, V.M. Malhotra, and C. Jolicoeur, Superplasticizers for Concrete. Fundamentals, Technology and Practice – Handy Chemicals Ltd. Candiac, Canada 2006.
2. V.M. Malhotra, Role of Supplementary Cementing Materials and Superplasticizers in Reducing Greenhouse Gas Emissions to the Environment, Nelu Spiratos Symposium on Superplasticizers, Sixth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Bucharest 2003, 1.
3. M. Collepardi, Advances in Superplasticizing Admixtures, Nelu Spiratos Symposium on Superplasticizers, Sixth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Bucharest 2003, 13.
4. C. Jolicoeur, N. Mikanovic, M.A. Simard and J. Sharman – Chemical Admixtures: Essential Components of Quality Concrete, Nelu Spiratos Symposium on Superplasticizers, Sixth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Bucharest 2003, 37.
5. C. Jolicoeur and M.A. Simard – Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-Chemical Concepts, Cem. Concr. Comp., 1998, **20** (2-3), 87.
6. H. Uchikawa, S. Hanchara and D. Sawaki, Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorbive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste, Cem. Concr. Res. 1992, **22** (6), 1115.

superplasticizer additive.

➤ Regarding the development of mechanical strengths of investigated cements, the mineralogical composition and the silicates hydration degree (mainly C₃S) have an important role.

➤ The presence of superplasticizer additive has a positive influence on mechanical strengths, determining their growth with about 12 – 20 %. These increases should be correlated with the reducing of water/cement ratio in order to obtain workable mortars, in the presence of polycarboxylate additive - 0.35 versus 0.5 - in the absence of this.

7. A.M. Neville, Proprietățile betonului, ediția a IV-a, traducere din limba engleză, Ed. Tehnică, București 2003.
8. E. Sakai and M. Daimon, Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polypropylene oxide graft chains, Proc. of 4th Int. Conf. On superplasticizers and other chemical admixtures, ACI SP-173, Rome, Italy 1997.
9. M. Collepardi, and V.S. Ramachandran, Effect of Admixtures, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 1992.
10. M. Collepardi, The new concrete, ENCO srl, Tintoreto, Italy 2006.
11. Ionela Carazeanu – Physical-chemical processes in cement-water-superplasticizers systems, Ph. D. thesis, Polytechnica University Bucharest, 1997.
12. Ionela Carazeanu, Maria Georgescu – Investigations on hydration process in 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·2H₂O-plasticizer-water system, by thermal analysis, Proc. 2nd Intern. And 4th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis - CATS'99, 79, 1999.
13. Carmen Munteanu, Maria Georgescu - Effect of a superplasticizer of polycarboxylate type on the properties of cement pastes and mortars, 18 IBAUSIL, Weimar 2012.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

8th RILEM SYMPOSIUM ON FIBRE REINFORCED CONCRETE

19 - 20 September, 2012

FIBRE REINFORCED CONCRETE: Challenges and Opportunities (BEFIB 2012)

The 8th BEFIB will be held at Centro Cultural Vila Flor, in Guimarães, Portugal, during 19-21 September 2012, hosted by University of Minho and ISISE. BEFIB 2012 will continue the aim to attract delegates from academia, industry and research institutes involved with applied research and development in the FRC field.

For more information, contact:

Paula Teixeira, conference secretariat University of Minho Azurém Campus
Guimarães, PORTUGAL P-4800-058

E-mail: befib2012@civil.uminho.pt

Phone: +351 253 510 218

Fax: +351 253 510 217
