

PROPRIETĂȚI FIZICO – MECANICE ALE UNOR LIANȚI TERNARI SILICAT – ALUMINAT – SULFATICI PHYSICAL - MECHANICAL PROPERTIES OF SOME TERNARY BINDERS SILICATE – ALUMINATE – SULPHATE

ANDREEA MONCEA*, MARIA GEORGESCU, ANA-MARIA PANAIT, CARMEN MUNTEANU

Universitatea „POLITEHNICA” din București, Str. G. Polizu, nr.1, sector 1, 011061, București, România

Cimentul superaluminos este cunoscut aproape exclusiv, ca un liant refractar. Cercetări realizate în ultimele decenii, îndeosebi în cadrul companiei Kerneos (inventatoarea a cimentului Fondu, în 1908 – cunoscută sub numele Lafarge), au condus la rezultate interesante, privind utilizarea acestui liant, asociat cu ciment portland și sulfat de calciu, în lianți complecși, constituienți ai unor „mortare uscate”, destinate lucrărilor de construcții.

În astfel de mase complexe, el însuși sau prin interacții cu ceilalți componenți, cimentul superaluminos imprimă ca proprietăți specifice: priză și întărire rapidă, variații dimensionale controlabile, calități estetice (lipsa eflorescențelor, stabilitatea culorii), rezistență la coroziune, rezistențe mecanice bune, inclusiv la abraziune, diminuarea poluării („eco-friendly”). Asemenea proprietăți răspund cerințelor impuse de utilizări în domenii ca: straturi autonivelante, adeziv pentru plăci ceramice și pietre naturale, mase compozite de izolare termică exterioară, cu caracteristici decorative, mortare și betoane de reparații, cu priză rapidă, mortare rezistente la apă.

Considerând aceste informații, s-au inițiat și în cadrul catedrei SIMONA din Universitatea POLITEHNICA București, cercetări sistematice privind realizarea și caracterizarea unor mase liante ternare, în sistemul ciment portland-ciment aluminos-sulfat de calciu. Au fost realizate mase liante cu compoziții variind în limite largi: 10-80% ciment portland, 10-60% ciment superaluminos, 5-30% sulfat de calciu (semihidrat sau anhidrit III). Prezenta lucrare aduce date privind timpul de priză și rezistențele mecanice ale lianților ternari din sistemul ternar ciment portland (PC) – ciment aluminos (CAC) – sulfat de calciu (CSH_x), precum și informații referitoare la variațiile dimensionale în timpul întăririi.

High Aluminate Cement is known almost exclusively like a refractory binder. The researches achieved in the last decades, especially in the Kerneos company (the inventor of cement Fondu, in 1908 – known under Lafarge name), have lead at interesting results, concerning the use of this binder, associated with Portland cement and calcium sulfate in complex binders, constituents of the „dry mortars”, for construction works.

In such complex binders, Calcium Aluminate Cement, himself, or by interactions with others components, give specific properties like: setting time and rapid hardening, size variation control, aesthetical qualities (non efflorescence, color stability), good resistance of corrosion, good mechanical strength, including abrasion resistance, reduction of pollution („eco-friendly”). These properties meet the requirements imposed by applications in areas: leveling masses, ceramic tiles and natural stone adhesive, composites masses for external thermal insulations with decorative characteristics, mortars and concretes for repairs, with rapid setting, mortars with water resistance.

Considering these information, some systematic researches concerning achievement and characterization of ternary binders, in Portland cement (PC) – Calcium Aluminate Cement (CAC) – calcium sulphate (CSH_x) system, were initiated at the S.I.M.O.Na department in POLITEHNICA University from Bucharest. Complex binder masses with ranging: 10 – 80% Portland cement, 10 – 60% Calcium Aluminate Cement, 5 – 30% calcium sulphate (hemihydrates or anhydrite III) was realized. This work brings data concerning setting time and mechanical strength, of the ternary binders from Portland cement (PC) – Calcium Aluminate Cement (CAC) – calcium sulphate (CSH_x) ternary system, as information regarding size variations, during hardening.

Keywords: Calcium aluminate cement, Portland cement, compressive strength, ternary binders

1. Introducere

Tendențele macro – economice care includ grija pentru dezvoltarea durabilă, în care economisirea materiilor prime și a energiei, împreună cu respectarea legislației de mediu, sunt fără nici un dubiu cele mai critice probleme, cerințele utilizatorilor pentru stabilitatea pe termen lung a performanțelor și caracteristici estetice îmbunătățite, au făcut ca piața europeană a materialelor de construcție să fie într-o continuă schimbare [1].

În tendința de realizare a unor mase liante performante și cu implicații favorabile asupra mediului [2], există o puternică dinamică de lansare

1. Introduction

Macro-economic trends including care for sustainable development, in which raw materials and energy saving, with environmental legislation compliance, are undoubtedly, the most critical problems, the requirements of the users for long term stability of the performances and improved aesthetical qualities have made that the constructions European market being in continuous change [1].

In tendency for achieving of some performance binder masses, with favorable influences on the environmental [2], is a strong release evolution on the building materials

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 730926926, e-mail: moncea.andreea@gmail.com

pe piața materialelor de construcții a noilor „mortare uscate” hidraulice, în care cimentul aluminos joacă un rol principal. Prin caracterul preponderent aluminatic, conferă caracteristici importante materialelor compozite (mortare), realizate din „mortarele uscate” [3], precum: timp de priză scurt, întărire rapidă, cu dezvoltarea unor rezistențe inițiale mari, care nu scad în timp, contracție controlată [4], rezistență la temperaturi ridicate, la abraziune și la atacul chimic [5].

La acestea se adaugă și calități estetice – lipsa eflorescențelor, stabilitatea culorii. Aceste caracteristici esențiale, au justificat dezvoltarea unor tehnologii de realizare a unor materiale liante în care cimentul aluminos este practic, unul din componenții de bază [6].

Caracteristicile compoziționale specifice amestecurilor liante complexe, pot fi descrise, prin localizarea lor într-un sistem ternar, ai cărui constituenți principali sunt: ciment aluminos, ciment portland, sulfat de calciu (CAC – CP – $C\bar{S}H_x$). Comportamentul lor și proprietățile se modifică în funcție de compoziție [7].

În ciuda acestei diversități compoziționale, s-a constatat că procesele de întărire rapidă sunt întotdeauna dominate de formarea etringitului [8] în soluția care conține ioni de aluminiu, de sulfat și de calciu. Este foarte bine știut că în cimentul portland, formarea rapidă a etringitului este foarte importantă pentru controlul corect al reactivității C_3A și evitarea prizei instantanee.

Considerându-se informațiile de literatură [9], în cadrul lucrării prezente, s-au preparat un număr relativ mare de lianți ternari, care s-au caracterizat prin determinări de rezistență mecanică, timp de priză și variații dimensionale. Datele obținute au permis selectarea unor compoziții liante, pentru studii mai complexe și aprofundate.

În abordarea acestei categorii de lianți, s-a pornit de la ideea că fiecare component al sistemului liant poate contribui prin el însuși sau prin interacții cu ceilalți, la realizarea unor caracteristici importante. În astfel de lianți, unele deficiențe ale cimentului aluminos se atenuează până la anulare, el contribuind, pe de altă parte, prin unele calități ale sale, la performanțele lianților complecși, de acest tip.

2. Parte experimentală

2.1. Materiale utilizate

Pentru realizarea maselor liante ternare au fost folosiți ca și componenți:

- cimentul portland, CEM I 42,5 (P.C)
- sulfatul de calciu – semihidrat sau anhidrit III ($C\bar{S}H_x$, $C\bar{S}$)
- cimentul aluminos (CAC),
Cimentul aluminos este un ciment

particularly market, of the new hydraulic "dry mortars" in which CAC has a main contribution. By his preponderant aluminates character gives some important characteristics to composites materials (mortars), derived from „dry mortars” [3] like: rapid setting and hardening, with high initial strength development without decrease in time, control shrinkage [4], good resistance at high temperature, as well as to abrasion and chemical attack [5].

At these, aesthetical qualities – non efflorescence, color stability – are added. These essential characteristics, of materials, have been justified development of some technologies for achievement of some binder materials, in which aluminous cement is one of the based components [6].

Compositional characteristics of such complex binders can be described, by their location in the ternary system, whose main constituents are: Calcium Aluminates Cement, Portland cement, calcium sulphate (CAC – PC – $C\bar{S}H_x$). Theirs behavior and properties are modifying in function of composition [7].

In spite of the compositional diversity, it was found that the rapid hardening processes are always dominated by ettringit formations [8], in the solution containing aluminum, sulphate and calcium ions. It is very well known that in Portland cement, the rapid formation of ettringit it's very important for C_3A reactivity control and instantaneous set avoidance.

Considering some literature information [9], in this work, a relatively large number of complex binders were prepared and characterized by mechanical strength measurement, setting time and size variations, during of the hardening. The obtained data have been allowed the selection of some binding compositions for more complex and thorough studies.

In approach of this binders category, we started from idea that each component from the complex binding system can contribute by itself or by interactions with others, to achieving of some important characteristics. In these binders some deficiencies of CAC can be attenuated until canceling, itself contribution, on the other hand, with some own qualities at the complex binders performances being important.

2. Experimental

2.1. Materials

For achievement of the ternary binders, the following materials were used:

- Portland cement, CEM I 42.5 (P.C);
- calcium sulfate – hemihydrates or anhydrite III ($C\bar{S}H_x$, $C\bar{S}$);
- Calcium Aluminate Cement (CAC).
Aluminous cement was a refractory

refractor, GORKAL 50, având conținut ridicat de alumină, $Al_2O_3 = 50\%$, rezistă la temperaturi cuprinse între 1300 - 1400°C, și dezvoltă rezistențe mecanice ridicate.

Finețea de măcinare determinată prin metoda permeabilimetrului Blaine (conform SR EN 196 - 6:1989) [10], a fost caracterizată de o suprafață specifică $S_{sp} = 2188 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Compoziția mineralogică, calitativă a cimentului aluminos a fost apreciată prin analiza de difracție cu raze X, difractograma rezultată fiind redată în figura 1(a). Pe difractogramă, se decelează interferențe specifice aluminatului monocalic, CA, de intensități mari.

Cimentul portland CEM I 42,5 (conform SR EN 197 – 1:2002) [11], folosit în realizarea maselor liante ternare, prezintă caracteristici compoziționale și fizico – mecanice, specificate în tabelul 1. Finețea de măcinare, determinată prin metoda permeabilimetrului Blaine, a fost corespunzătoare unei suprafețe specifice $S_{sp} = 2596 \text{ cm}^2/\text{g}$.

cement, GORKAL 50, with high alumina content, $Al_2O_3 = 50\%$, with a good resistance at high temperatures ranging 1300 - 1400°C, and high mechanical strength developing.

The fineness determinate by Blaine method (according SR EN 196 – 6:1989) [10], was characterised by a specific surface area $S_{sp} = 2188 \text{ cm}^2/\text{g}$.

The mineralogical qualitative composition of the aluminates cement was appreciated by X-ray diffraction analysis. On the X-ray pattern, presented in Figure 1 (a), can be seen specific peaks with high intensity for monocalcium aluminate, CA.

Portland cement CEM I 42.5 (according SR EN 197 – 1:2002) [11], used for achievement of ternary binding masses, had the compositional and physical – mechanical characteristics, shown in Table 1. The fineness, determinate by Blaine method, was corresponding to a specific surface area $S_{sp} = 2596 \text{ cm}^2/\text{g}$.

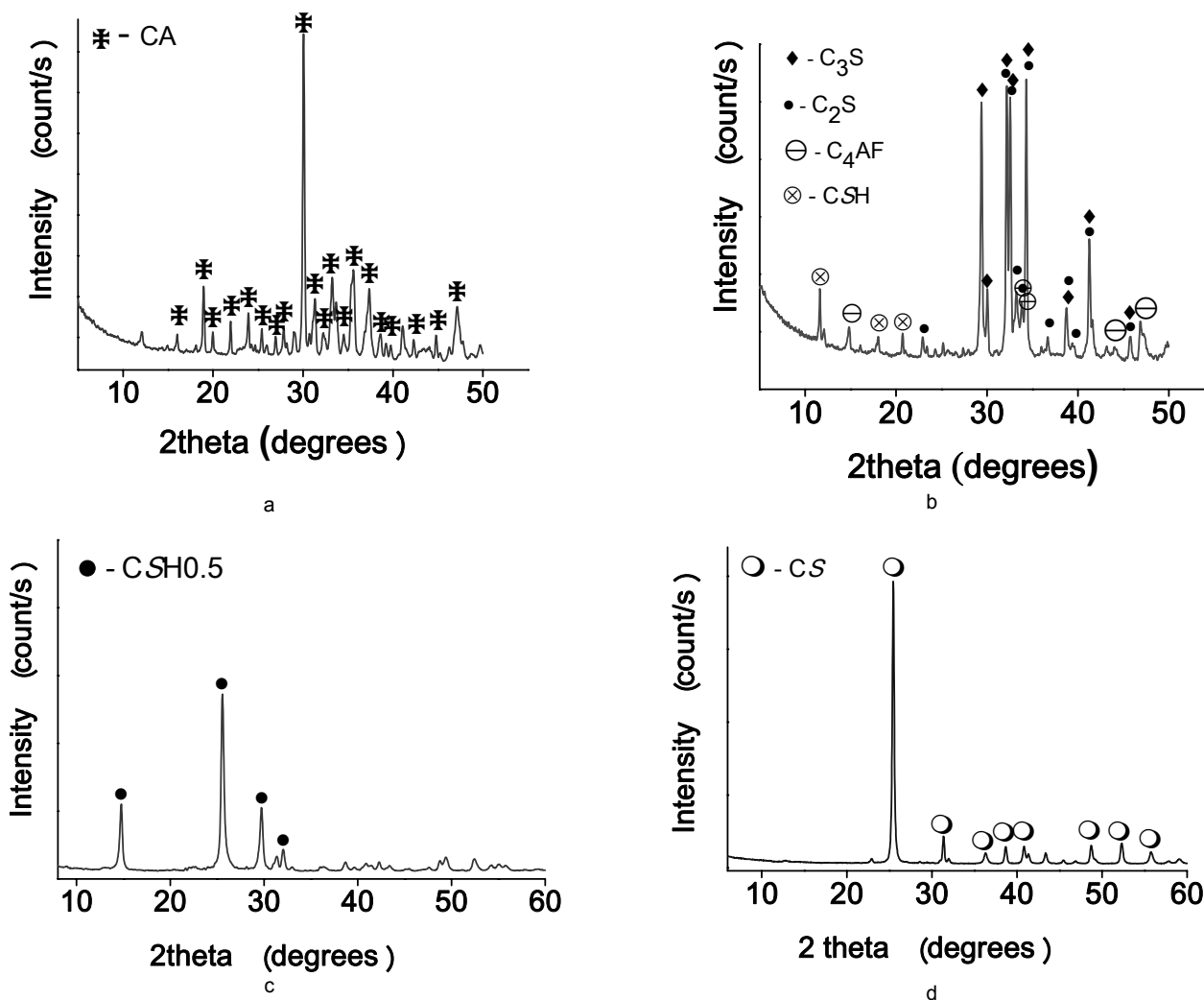


Fig. 1 - Difractograme ale materialelor componente ale lianților ternari: a-ciment superaluminos; b - ciment portland; c-sulfat de calciu semihidrat – $CSH_{0.5}$; d-sulfat de calciu anhidru – CS III / Difractograms of component materials of ternary binders: a – calcium aluminate cement; b – portland cement; c- calcium sulfate; d – anhydrite III.

Tabelul 1

Caracteristici ale cimentului CEM I 42,5 / Characteristics of CEM I 42.5 cement

Caracteristica / Characteristic	UM MU	Metoda de încercare Testing method	Valori impuse cf. Imposed values by SR EN 197 – 1:2002	Valori obținute Obtained values
Timp inițial de priză Initial setting time	minute	SR EN 196 – 3 + A1	≥ 60	120
Expansiune / Expansion	mm		≤ 10	0.5
Pierdere la calcinare / Loss of ignition	%	SR EN 196 – 2	≤ 5	3.36
Reziduu insolubil / Insoluble residue	%		≤ 5	0.57
Conținut de sulfati (exprimat ca SO ₃) / Sulfates content (as SO ₃)	%		≤ 4	3.02
Conținut de cloruri / Chloride content	%		≤ 0.10	0.006
Rezistența inițială la compresiune, la 2 zile / Compressive strength after 2 days	MPa	SR EN 196 – 1	≥ 20	25.9
Rezistența standard la compresiune, la 28 zile Normalised compressive strength after 28 days	MPa		≥ 42.5	≤ 62.5

Prin analiza de difracție cu raze X, au fost obținute informații calitative privind compoziția mineralogică a cimentului. Difractograma din figura 1(b) evidențiază, prin interferențe specifice, prezența compușilor mineralogici C₃S, β-C₂S, C₄AF și ghipsului.

Sulfatul de calciu semihidrat utilizat a avut o finețe de măcinare foarte avansată, având o suprafață specifică Blaine, S_{sp} = 3590 cm²/g.

By X – ray diffraction analysis, qualitative information concerning mineralogical composition of cement was obtained. The X-ray pattern in Figure 1(b) shows the presence of mineralogical compounds C₃S, β-C₂S, C₄AF and gypsum, by specific peaks.

Calcium hemihydrates sulphate was characterized by a very advanced fineness, with a specific surface area S_{sp} = 3590 cm²/g.

Tabelul 2

Compoziții liante cercetate / Investigated binding compositions

Component Compound	Indicativi și compoziții ale lianților ternari cu conținut de $\overline{C\bar{S}H}_{0.5}$ / Indicatives and compositions of the ternary binders containing $\overline{C\bar{S}H}_{0.5}$ (%)										
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
Ciment portland (CP) Portland cement (PC)	90	85	75	60	60	40	50	30	20	10	15
Ciment aluminos (CAC) Calcium aluminate cement (CAC)	5	10	20	30	25	40	40	50	50	60	55
Sulfat de calciu semihidrat Hemihydrate calcium sulphate $\overline{C\bar{S}H}_{0.5}$ (S)	5	5	5	10	15	20	10	20	30	30	30
Component Compound	Indicativi și compoziții ale lianților ternari cu conținut de $\overline{C\bar{S}}$ / Indicatives and compositions of the ternary binders containing $\overline{C\bar{S}}$ (%)										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Ciment portland (CP) Portland cement (PC)	90	85	75	60	60	40	50	30	20	10	15
Ciment aluminos (CAC) Calcium aluminate cement (CAC)	5	10	20	30	25	40	40	50	50	60	55
Sulfat de calciu anhidru Anhydrous calcium sulphate $\overline{C\bar{S}}$ (A)	5	5	5	10	15	20	10	20	30	30	30

Sulfatul de calciu anhidru a fost obținut prin tratarea termică a semihidratului la temperatura de 600°C, palier două ore și răcire lentă în cuptor. Formarea sulfatului de calciu anhidru a fost verificată prin analiză difractometrică. Difractograma din figura 1 (d) confirmă formarea anhidritului III.

Compozițiile liante ternare, preparate și cercetate sub aspectul principalelor proprietăți, au fost selectate avându-se în vedere și unele informații din lucrarea [9]. S-au avut în vedere compoziții care în condiții de păstrare standard au prezentat o bună comportare mecanică. În plus, s-a urmărit și influența naturii sulfatului de calciu semihidrat și respectiv anhidrit asupra principalelor proprietăți. În tabelul 2 se prezintă compozițiile lianților ternari cercetați.

2.2 Metode de investigare

Lianții complecși, preparați, au fost caracterizați din punct de vedere al fineții de măcinare, prin determinarea suprafeței specifice. Prin analize difractometrice, utilizând un difractometru tip SHIMADZU XRD-6000 (cu $K\alpha$; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ cu pas $0,02^\circ$ și $2\text{grd}/\text{min}$), s-au obținut informații privind compoziția mineralogică a lianților investigați.

Comportarea liantă a maselor ternare silicat-aluminat-sulfatice a fost apreciată prin determinări ale timpului de priză, rezistențelor mecanice la perioade de 2-90 zile, variații dimensionale în timpul întăririi.

Timpul de priză s-a determinat folosind aparatul Vicat, pe paste de consistență standard, preparate cu volume de apă care s-au determinat prin metoda standardizată (conform SR EN 196-3 +A1:2009) [12], folosind sonda Tetmayer.

Rezistențele mecanice (la compresiune) s-au determinat pe microprobe prizmatice, cu dimensiuni $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 60\text{mm}$, preparate din mortar, cu rapoarte gravimetrice liant/agregat = $1/2$ și apă/liant = $0,5$. Probele s-au compactat prin vibrație. Păstrarea s-a realizat în următoarele condiții: o zi în matrițe acoperite, la temperatura camerei $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ și după decofrare, perioade de 2 zile – 90 zile pe apă, la $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ și u.r. 90%. Pentru comparație, a fost studiată și comportarea mecanică a unor probe etalon, realizate din ciment portland și păstrate în aceleași condiții.

Variațiile dimensionale ale probelor prismatice de mortar cu dimensiuni inițiale $15 \times 15 \times 60\text{mm}^3$, au fost determinate prin măsurarea lungimii, folosind un micrometru electronic iar valorile obținute și prezentate tabelat au fost calculate cu formula:

$$\Delta L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

în care: L_0 – lungimea inițială a probei în mm;
 L – lungimea probei măsurată în mm.

Anhydrous calcium sulfate was obtained by thermal treatment of the hemihydrates at temperature of 600°C, for two hours and slow cooling in the furnace. Anhydrous calcium sulfate was identified by X-ray diffraction analysis. The X-ray pattern in Figure 1(d) confirms the formation of anhydrite III.

The ternary binding compositions, prepared and investigated in terms of the main properties were selected taking into account information provided by literature sources [9]. Composition that in standard condition have been a good mechanical behavior were considered. Furthermore were followed the influence of the calcium sulfate nature (hemihydrates and anhydrite) on the main properties. Table 2 present investigated ternary binding compositions.

2.2 Methods

The complex prepared binders were characterized in terms of fineness, by determination of specific surface area. By X-ray diffractions analysis, using SHIMADZU XRD-6000 diffractometer (with $K\alpha$; $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ with 0.02° and $2\text{dgr}/\text{min}$ pas), information concerning mineralogical composition of the investigated binders were obtained.

The binding behavior of the ternary silicate-aluminate-sulfate masses was appreciated by the setting time determinations, compressive strengths at periods of 2-90 days and size variations during of the hardening.

The setting time was determined using Vicat device, on the paste with standard consistency, prepared with a water volume which has been determined by standard method [12], using Tetmeyer tube.

The compressive strengths have been determined on the prismatic samples, with $15 \times 15 \times 60\text{mm}$ sizes, prepared from mortars, with gravimetric binder/sand ratio of $\frac{1}{2}$, and water/binder ratio of 0.5 . The samples were compacted by vibration and cured in the following conditions: one day in covered mould, at room temperature $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ and after mould release, periods of 2-90 days, on the water, at $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ and relative humidity of 90%. For comparison, the mechanical behavior of some standard samples, made with Portland cement and cured in the same conditions was studied also.

The size variations of the mortar specimens with $15 \times 15 \times 60\text{mm}^3$ initial dimensions at different ages were assessed by length measurement using an electronic micrometer and the values obtained and presented in Table 4 was calculated with formula:

$$\Delta L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

where: L_0 – initial length in mm; L – the measured length in mm.

3. Rezultate și interpretări

Lianții ternari investigați au dezvoltat rezistențe mecanice diferite, în funcție de caracteristicile compoziționale. Raportul ciment portland/ciment aluminos, conținutul de sulfat de calciu și natura aportorului acestuia influențează în măsură importantă evoluția rezistențelor mecanice.

Considerând lianții cu conținut de sulfat de calciu semihidrat (ipsos), raportul ciment portland/ciment aluminos influențează îndeosebi rezistențele inițiale, în corelare și cu conținutul de semihidrat (fig. 2-5). Pentru proporții moderate de sulfat de calciu (10-20%), rezistențele inițiale sunt mai bune în cazul lianților cu raport CP/CAC mai mic (v.fig.2 și 3), fiind deci favorizate de un conținut mai mare de ciment aluminos.

În cazul lianților cu conținut mic de sulfat de calciu (5%) sau foarte mare (30%), rezistențele mecanice sunt, în general (deci inclusiv, inițial), mai mici, pentru rapoarte mai mici CP/CAC – figurile 2 și 5.

O evoluție bună a rezistențelor mecanice în timp, prezintă lianții M_7 și îndeosebi, M_8 (fig. 3 și 4). La aceștia se poate adăuga și liantul M_1 , pentru care însă, rezistența inițială este mai mică, evoluția foarte bună, în timp, fiind imprimată de cimentul portland, net preponderent în acest liant.

3. Results and discussions

The ternary investigated binders have developed different *mechanical strength*, in function of compositional characteristics. The PC/CAC ratio, calcium sulfate content and the nature of this, influenced in important measure, the mechanical strengths evolution.

Considering *the binders with hemihydrates sulfate* content, the PC/CAC ratio, affects especially the initial strength, in correlation with hemihydrate content (Figs. 2-5). For moderate proportions of calcium sulfate (10-20%), the initial strengths are better for the binders with PC/CAC lower ratio (see Figs.2 and 3), being favored by a higher content of aluminates cement.

In the case of binder with a lower (5%) or very high (30%) calcium hemihydrate sulfate content, the mechanical strengths are generally (including initially), lower for PC/CAC smaller ratio – Figures 2 and 5.

A good evolution of mechanical strength in time show M_7 and especially M_8 binders (Figs. 3 and 4). At these can be added also, M_1 binder but, for this, the initial strength is lower, an important contribution at a favorable evolution in time having Portland cement, clear preponderantly in this binder.

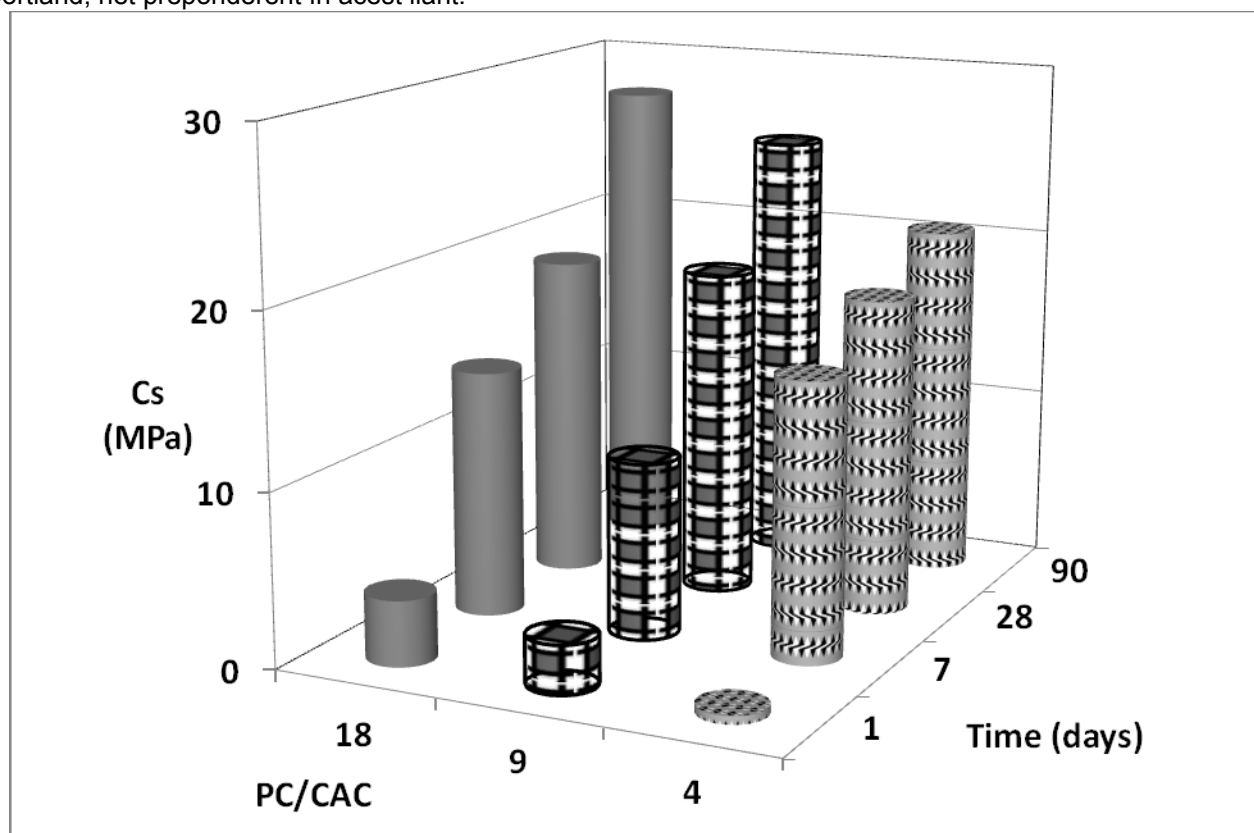


Fig. 2 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C \bar{S} H_{0,5}$ constant = 5% -compozițiile M_1 , M_2 și M_3 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C \bar{S} H_{0,5}$ constant = 5% - M_1 , M_2 , M_3 compositions.

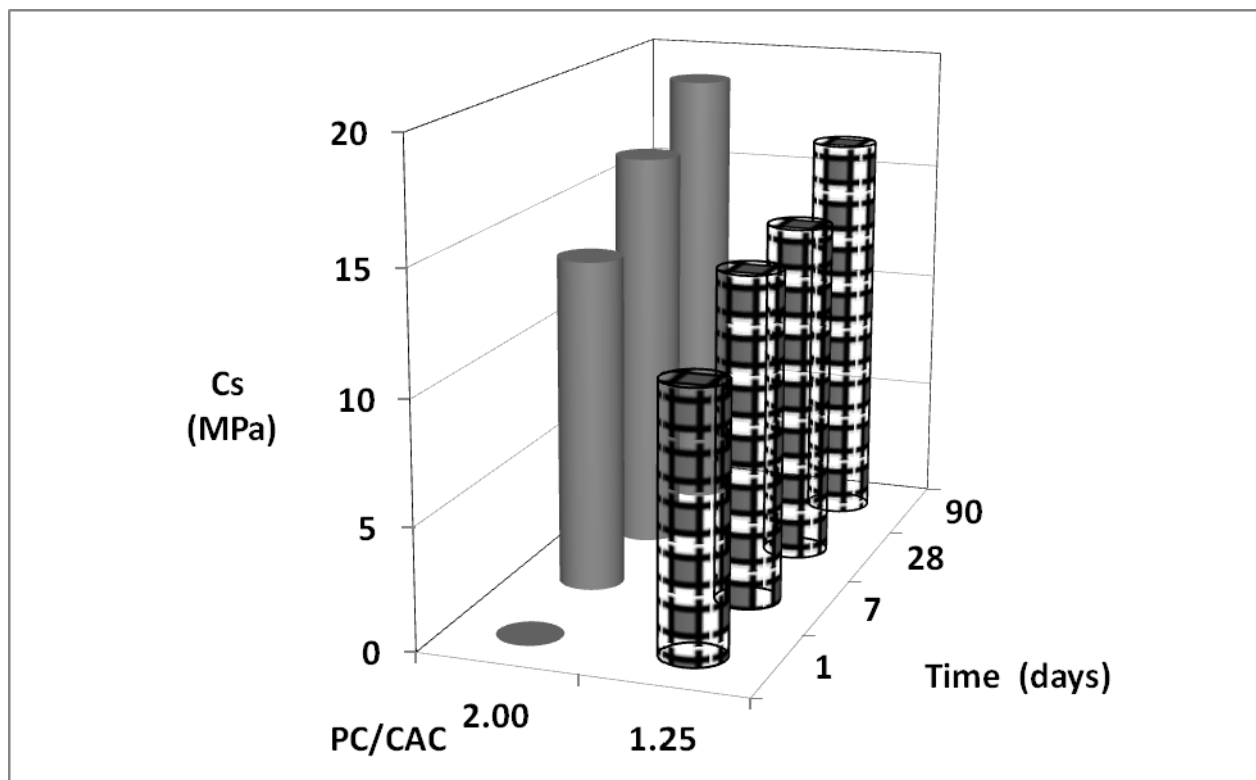


Fig. 3 - Rezistențele la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 10% - compozițiile M_4 și M_7 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 10% - M_4 and M_7 compositions.

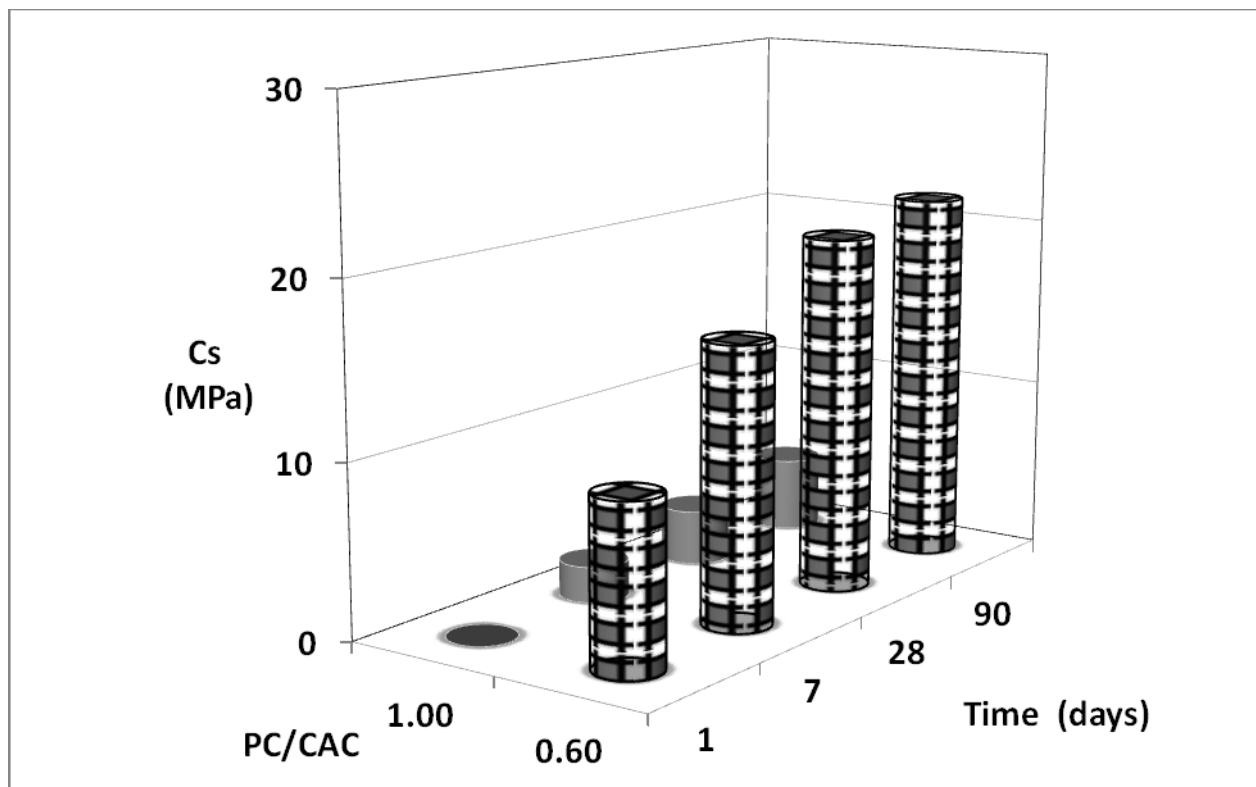


Fig. 4 - Rezistențele la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 20% - compozițiile M_6 și M_8 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 10% - M_6 and M_8 compositions.

Lianții cu conținut de sulfat de calciu anhidru au dezvoltat rezistențe mecanice mai bune, în general, comparativ cu cei cu conținut de semihidrat. Pentru această categorie, rezistențele mecanice inițiale sunt influențate favorabil de rapoarte CP/CAC mai mici, influența conținutului mai mare de ciment aluminos manifestându-se mai puternic în cazul compozițiilor cu conținut de anhidrit de 10-20% (fig. 6-8).

The binders with anhydrous calcium sulphate content developed generally, better mechanical strengths in comparison with those containing hemihydrates. For this category of binders, the initial mechanical strengths are also, favorably influenced by smaller PC/CAC ratio, the influence of higher aluminates cement content being stronger for the compositions with 10 – 20% anhydrite content (Figs. 6 - 8).

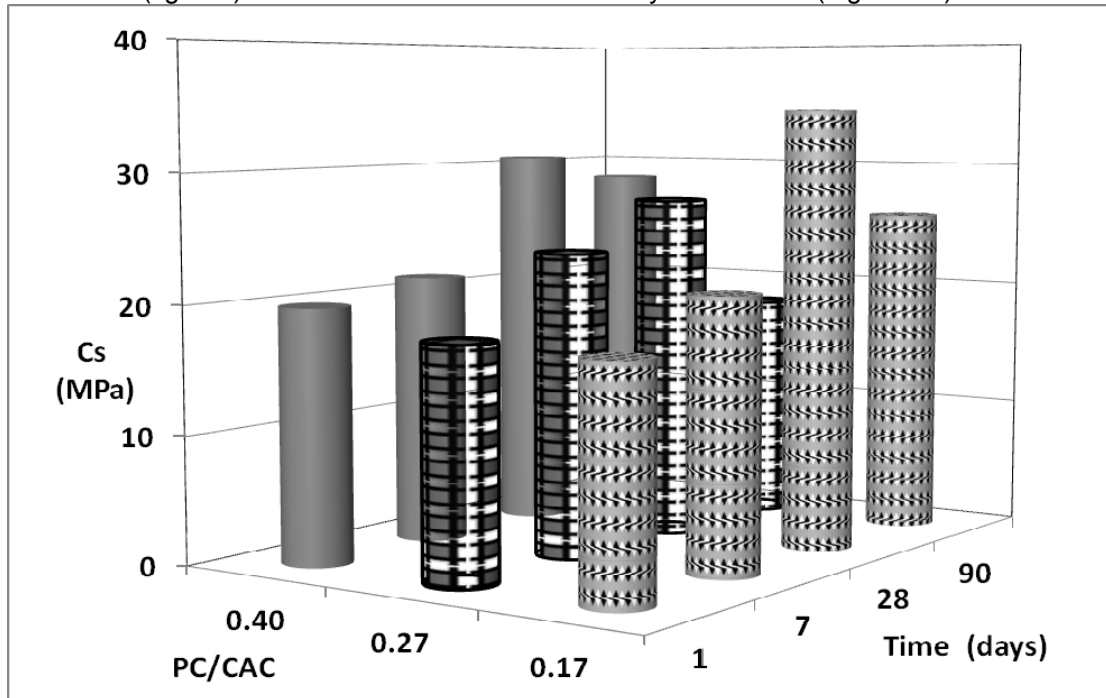


Fig. 5 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 30%-compozițiile M_9 , M_{10} și M_{11} / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}_{H_{0,5}}$ constant = 30% - M_9 , M_{10} and M_{11} compositions.

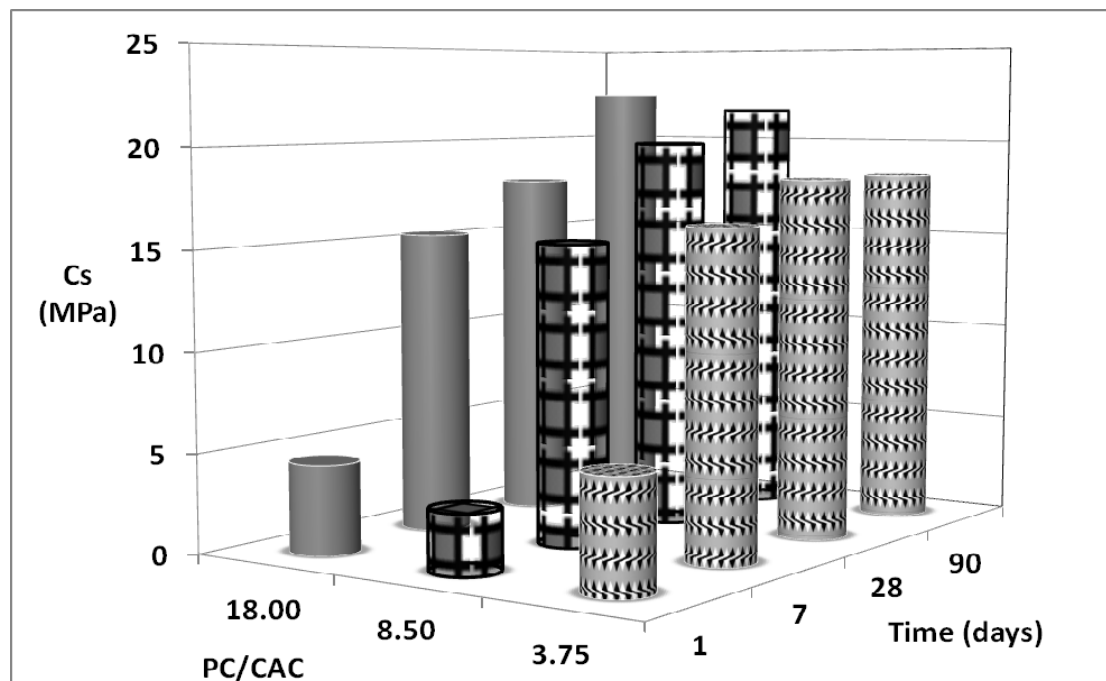


Fig. 6 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}$ constant = 5% - compozițiile P_1 , P_2 și P_3 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}$ constant = 5% - P_1 , P_2 and P_3 compositions.

Se remarcă prin rezistențe inițiale foarte bune, lianții cu conținut foarte mare de sulfat de calciu (30%) – semihidrat (M_9, M_{10}, M_{11}) (fig.5) sau anhidrit (P_9, P_{10}, P_{11} – fig.9).

The binders with higher content of calcium sulfate (30%) – hemihydrates (M_9, M_{10} and M_{11} – Fig. 5) or anhydrite (P_9, P_{10} and P_{11} – Fig. 9) are noticeable by very high initial strengths.

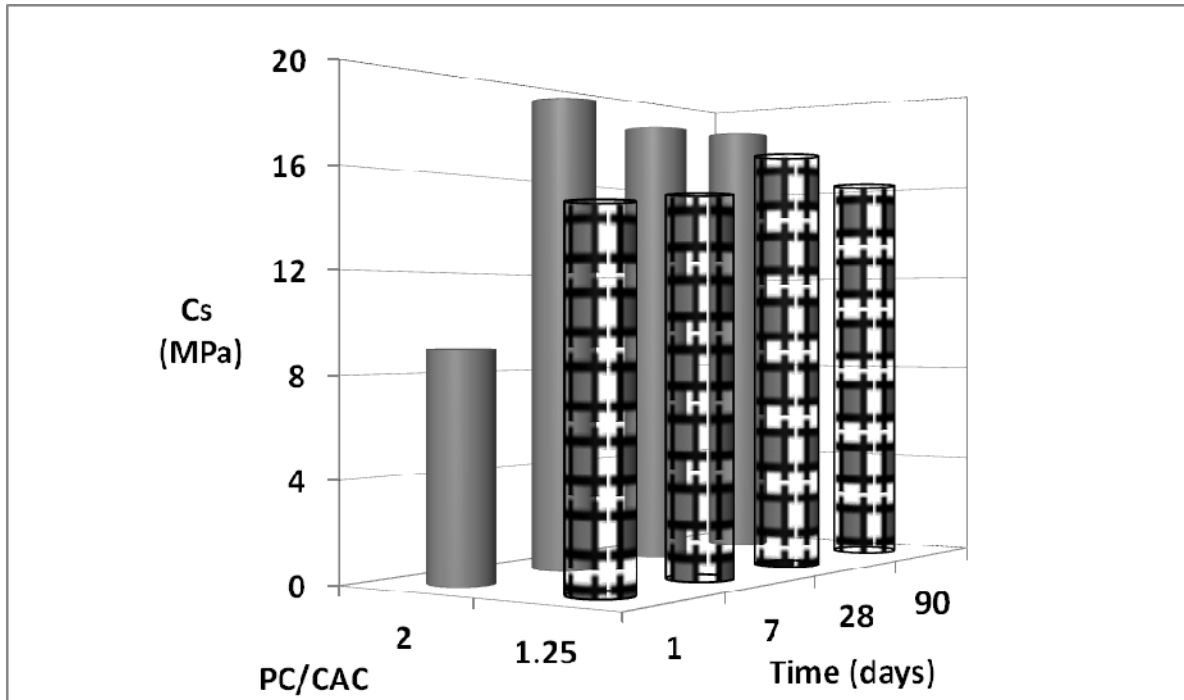


Fig. 7 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}$ constant = 10% - compozițiile P_4 și P_7 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}$ constant = 10% - P_4 and P_7 compositions.

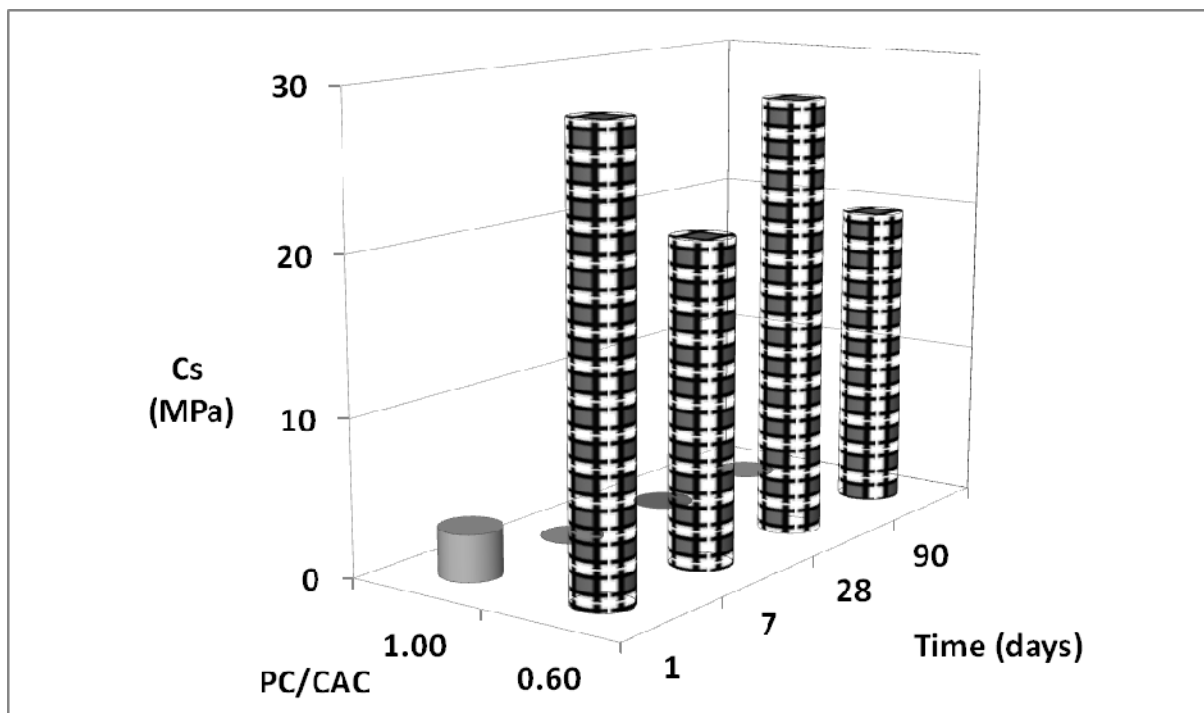


Fig. 8 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $C\bar{S}$ constant = 20% - compozițiile P_6 și P_8 / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $C\bar{S}$ constant = 20% - P_6 and P_8 compositions.

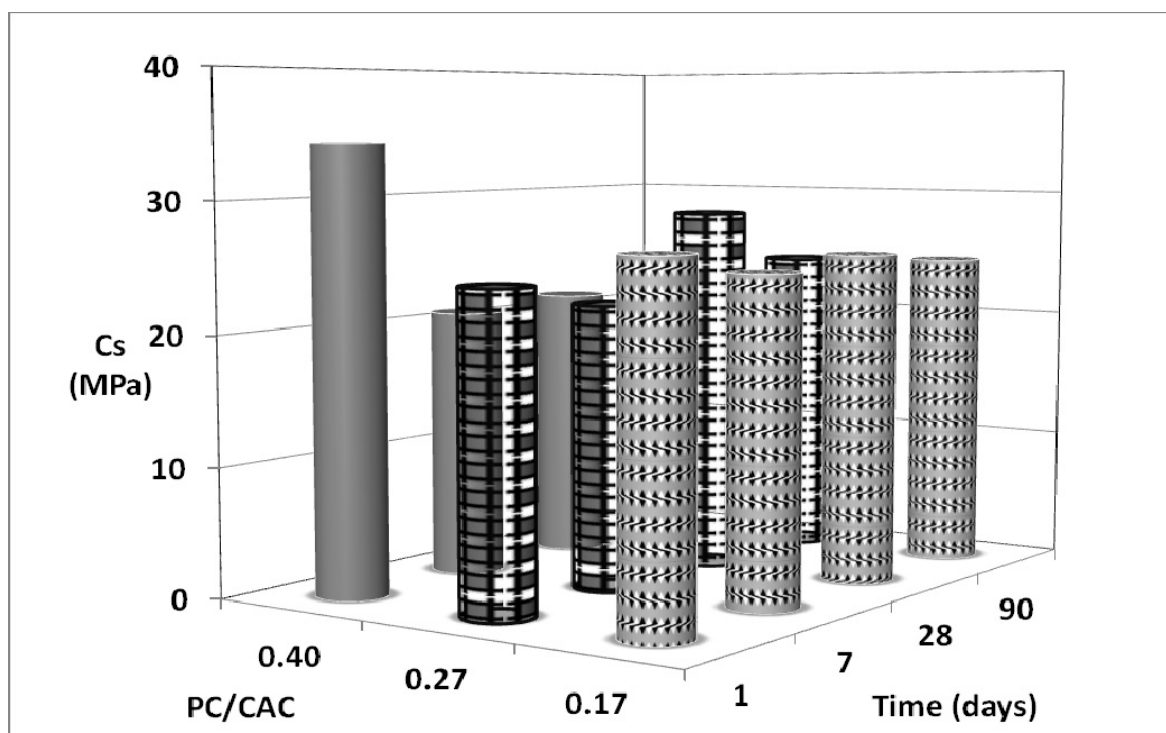


Fig. 9 - Rezistențe la compresiune funcție de raportul CP/CAC, $\bar{C}\bar{S}$ constant = 30% - compozițiile P₉, P₁₀ și P₁₁ / Compressive strength depending on PC/CAC ratio, $\bar{C}\bar{S}$ constant = 30% - P₉, P₁₀ and P₁₁ compositions.

Rezistențele la compresiune după o zi, variază pentru acești lianți, între aprox. 20 MPa și 34 MPa. Dar, în timp, după perioade mai mici (7 zile – lianții P₉, P₁₀, și P₁₁) sau mai mari (90 zile – lianții M₉, M₁₀, și M₁₁), rezistențele mecanice prezintă anumite scăderi, care pot fi consecința unor tensiuni interne provocate de viteza foarte mare a proceselor de hidratare sau de unele transformări ale hidrocompuşilor formați inițial, acești lianți având și conținut foarte mare de ciment aluminos (50-60%).

Pentru considerarea utilității practice a unora din lianții ternari, care au dezvoltat rezistențe mecanice bune, este importantă viteza cu care are loc priza acestora, de aceasta depinzând lucrabilitatea mortarelor / betoanelor.

Pentru determinarea timpului de priză, s-a determinat anterior, *apa pentru pasta de consistență standard (normală)*, prin metoda standardizată [12], folosind aparatul Vicat prevăzut cu sonda Tetmayer. Au fost considerați o parte din lianții caracterizați din punct de vedere al rezistențelor mecanice. Selecțiile s-au făcut având în vedere masele ale căror rezistențe mecanice au avut valori bune, atât inițiale cât și la perioade mai mari de timp. Valorile determinate pentru aceștia sunt prezentate în tabelul 3.

Așa cum era de așteptat datorită hidratării mai rapide a alumiinaților de calciu din cimentul aluminos, volumul de apă necesară obținerii unei paste cu consistență normală, crește important odată cu creșterea cantității de ciment aluminos din

For these binders, the compressive strengths, after one day are comprised approximately between 20 MPa and 34 MPa. But in time, after certain periods of time (7 days – P₉, P₁₀, and P₁₁ binders, respectively 90 days – M₉, M₁₀ and M₁₁ binders), the mechanical strengths present some decreases which may be a consequence of some internal stresses caused by rapid hydration processes or some transformation processes of initially formed hydrates, these binders having a very high aluminates cement content (50-60%).

For practical utility of some ternary binders, which developed good mechanical strengths, their workability, depending of the setting time is important.

For setting time determination, it has previously determined the quantity of *water for standard consistency paste* [12], using Vicat device with Tietmeyer tube. For this determination, some of the characterized binders in terms of mechanical strength were considered. The obtained values of the water necessary for standard consistency are presented in Table 3.

As was expected, the water volume necessary for normal consistency paste increases with amount of aluminates cement in binders composition because a rapid hydration process of the calcium aluminates from calcium aluminate cement. The binders with calcium sulphate hemihydrates, especially with high proportions of this compound (20-30%) required, also a higher

compoziția lianților. Lianții cu conținut de sulfat de calciu semihidrat, îndeosebi pentru proporții mari ale acestui component (20-30%) au necesitat, de asemenea, cantități mai mari de apă pentru obținerea pastelor de consistență standard.

quantity of water to achieve a standard consistency paste.

The *setting time* of ternary binders was determined on the normal consistency pastes, with Vicat device.

Tabelul 3

Valori ale apei pentru pasta de consistență standard / Water values for standard consistence pastes

Indicativ liant Binder indicative	Apa de consistență standard [cm ³ /100g liant] / Water for standard consistency paste [cm ³ /100g binder]	Indicativ liant Binder indicative	Apa de consistență normală [cm ³ /100g liant] / Water for normal consistency paste [cm ³ /100g binder]
P1	31	M1	31
P2	26.6	M2	32
P3	34	M3	26.6
P6	36	-	-
P8	49	M8	50
P9	42	M9	54
P10	36	M10	48
P11	38	M11	51

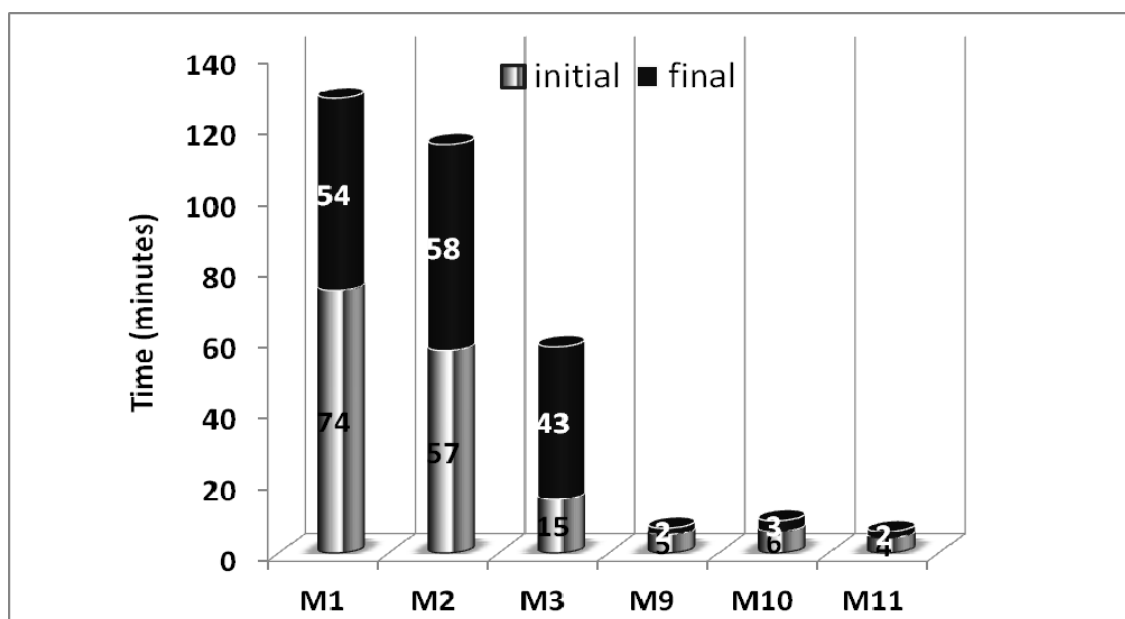


Fig. 10 - Timpul de priză (inițial și final) pentru lianți ternari cu conținut de $C\bar{S}H_{0,5}$ / Setting time (initial and final) for the ternary binders containing $C\bar{S}H_{0,5}$.

Valorile începutului și sfârșitului de priză, determinate pentru lianții investigați sunt prezentate în figurile 10 și 11.

Reprezentările grafice relevă foarte clar, comportamentul diferit al lianților ternari, sub aspectul vitezei de rigidizare a pastelor. Conținutul de ciment aluminos din compoziția lianților influențează hotărâtor timpul de priză. Astfel, în categoria lianților cu conținut de *sulfat de calciu semihidrat*, priza se scurtează paralel cu creșterea conținutului de CAC, în limitele 5-10%, în seria $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$, iar pentru compozițiile M_9, M_{10}, M_{11} , cu 50-60% CAC, ea devine foarte scurtă (fig. 10). Aceasta înseamnă o viteză foarte mare a

The initial and final setting time values, for the investigated binders are presented in Figures 10 and 11.

The Figures show very clearly, a different behavior of ternary binders, in terms of the pastes set. CAC content in binders composition exerts an important influence on the setting time. Thus, in the binders category with *calcium sulphate hemihydrates* content, the setting time becomes shorter at the same time with the increase of CAC content in the range of 5-20%, in the series: $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3$. For M_9, M_{10} and M_{11} , compositions with 50-60% CAC, the set becomes very rapid (Fig. 10). This means a very high rate of hydration

proceselor de hidratare, care asigură dezvoltarea de rezistențe inițiale bune, dar tensiunile interne asociate unei astfel de viteze slăbesc structura de întărire și atrag după sine scăderi în timp ale rezistențelor mecanice (așa cum s-a arătat anterior în fig. 5). Ca urmare, aceste mase (M_9 , M_{10} și M_{11}) nu pot fi considerate pentru aplicații practice, decât dacă se adaugă la prepararea lor, un aditiv întârziator, eventual un superplastifiant cu efect întârziator de priză.

processes, which provides development of good initial strengths, but internal stresses appear in the same time. They affect the hardening structure and lead to decrease in time of mechanical strength (as shown above). As a result, these last masses cannot be considered for practical application, only if it use to theirs preparation of some retarding admixtures, or super plasticizers with retarding effect on setting time.

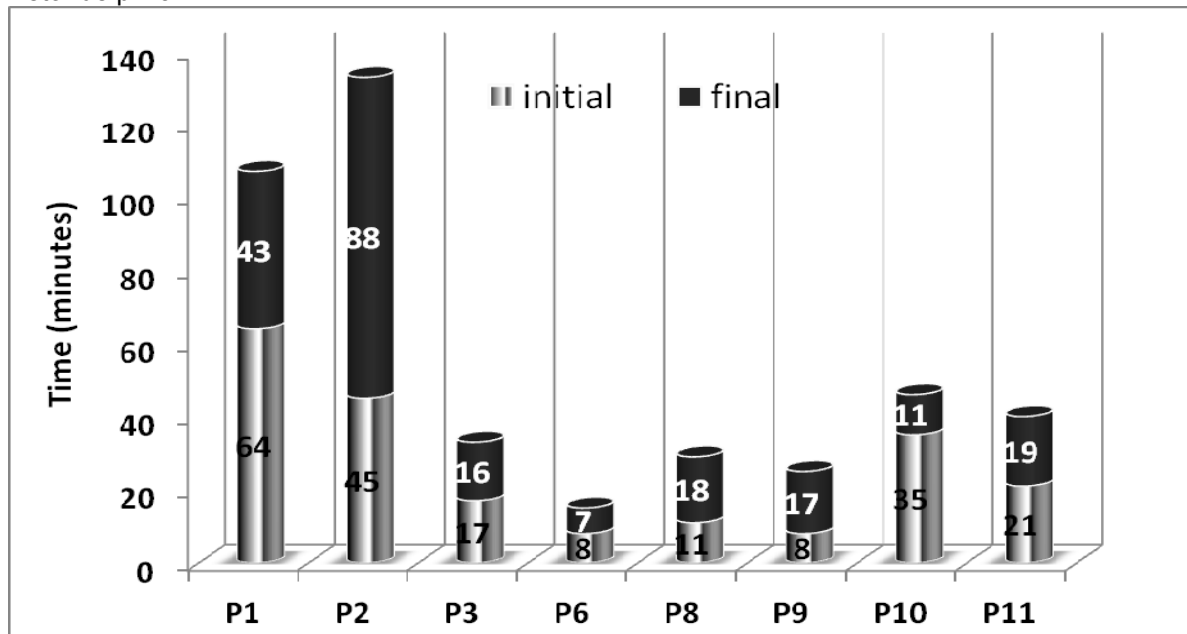


Fig. 11 - Timpul de priză (inițial și final) pentru lianți ternari cu conținut de $C\bar{S}$ / Setting time (initial and final) for the ternary binders containing $C\bar{S}$.

Pentru lianții cu conținut de anhidrit, variația timpilor de priză în funcție de conținutul de CAC nu a fost la fel de regulată, ca în cazul celor cu conținut de semihidrat. Totuși, și în această categorie, lianții cu conținut mic de ciment aluminos (5-10%) și de semihidrat (5%) au priză lentă (v. fig. 11 – compozițiile P_1 , P_2), în timp ce pentru compozițiile cu conținut mare de CAC (P_6 , P_8 , P_9 , P_{10} , P_{11}), priza este rapidă. Procesul de rigidizare este foarte rapid în cazul masei P_6 . Viteza foarte mare a proceselor de hidratare a generat tensiuni interne și chiar fenomene de fisurare a probelor [13] din această compoziție, ceea ce explică și lipsa, practic, a rezistențelor mecanice.

Coroborând datele de rezistență mecanică și timp de priză, masele liante ternare, investigate se pot grupa în mai multe categorii:

- lianți cu priză și întărire lentă (M_1 , M_2 și P_1 , P_2), care conțin 5-10% ciment aluminos și 5% sulfat de calciu semihidrat și anhidrit; aceștia dezvoltă rezistențe mecanice inițiale mici, dar care cresc în timp, continuu și în măsură importantă;

- lianți cu priză și întărire rapidă (M_9 , M_{10} , M_{11} și P_8), cu conținut mare de ciment aluminos

For the binders with anhydrite content, the setting time variation in function of CAC content wasn't as regular as those for the binders with hemihydrates content. However, in this category, the binders with small aluminates cement content (5-10%) and hemihydrates (5%) have a slow set (see Fig. 11 – P_1 and P_2 compositions), while for the compositions with high content of CAC (P_6 , P_8 , P_9 , P_{10} and P_{11}) the setting time is shorter. The hardening process is very rapid for P_6 binder. Very high rate of hydration processes generates internal stresses and even cracking of the samples [13], what explains mechanical strengths lack.

By corroborating of the mechanical strength and setting time data, the investigated ternary binding masses can be grouped in many categories:

- binders with slow set and slow hardening (M_1 , M_2 and P_1 , P_2 with 5-10% CAC content and 5% calcium sulphate); these binders developed small initial mechanical strengths, but they increase continuously in time in important measure;

- binders with rapid sett and rapid hardening (M_9 , M_{10} , M_{11} and P_8), with high

(40-60%) și de sulfat de calciu (20-30%); aceștia dezvoltă rezistențe inițiale foarte bune, dar care scad după intervale de timp mai mari, consecință a tensiunilor interne pe care viteza prea mare a proceselor de hidratare le generează;

- lianți cu priză moderată (P_3 , P_{10} , P_{11}), care dezvoltă rezistențe inițiale bune și care evoluează continuu crescător în timp (P_3) sau rezistențe inițiale foarte bune, dar care nu se modifică practic, în timp (P_{10} , P_{11}).

Determinările de variații dimensionale, pentru unii dintre lianții ternari investigați, au indicat, pentru cele mai multe compoziții, o bună constanță de volum în primele 7 zile, iar pentru 90 zile – contracții, în general mici (tabelul 4).

aluminat cement content (40-60%) and high calcium sulphate content (20-30%); these binders developed good initial strengths, but these decrease, after longer periods of time; this is a consequence of internal stresses generated by a very high hydration rate;

- binders with average sett (P_3 , P_{10} and P_{11}), which develop good initial strengths and these increase in time (P_3) or very good initial strengths, but these do not change in time (P_{10} and P_{11}).

Size variation measurements, for some investigated binders, showed for the most of them, an unchanging volume in the first 7 days, and

Tabelul 4

Variații dimensionale pentru lianți cu conținut de semihidrat sau anhidrit
Dimensional variations for the binders containing hemihydrate or anhydrite

Indicativ liant Binder indicative	Compoziție /Composition, (%)				ΔL (%)		
	CP	CAC	CSH _{0.5}	CS	2 zile/days	7 zile/days	90 zile/days
M1	90	5	5	-	0	0	- 0.036
M2	85	10	5	-	0	0	- 0.42
M3	75	20	5	-	0	0	- 0.3
M10	10	60	30	-	0	0	- 0.08
M11	15	55	30	-	0	0	+ 0.3
P1	90	5	-	5	0	0	- 1.41
P2	85	10	-	5	0	0	- 0.63
P3	75	20	-	5	0	0	- 1.67
P6	10	60	-	30	0	+ 4.35	+5.39
P7	15	55	-	30	0	0	- 0.36

Face excepție liantul P_6 , pentru care s-au înregistrat fenomene de expandare, concretizate prin creșteri relativ importante ale lungimii (4,35%, la 7 zile). Ulterior, la 90 zile, creșterea lungimii probei se accentuează, compoziția P_6 , prezentând și vizual, un proces accentuat de fisurare (fig. 12). Acest lucru se poate datora formării etringitului în cantitate mai mare, datorită conținutului mai mare de anhidrit pe care această probă îl are în compoziția sa [14].

4. Concluzii

Proprietățile fizico-mecanice ale lianților ternari silicat-aluminat-sulfatici cercetați au fost influențate în măsură importantă de caracteristicile compoziționale ale acestora – raportul ciment aluminos (CAC) / ciment portland (CP) și conținutul de sulfat de calciu, precum și natura aportorului său (semihidrat sau anhidrit) fiind de mare importanță.

Pentru proporții moderate de sulfat de calciu semihidrat de 10-20%, rezistențele mecanice inițiale au fost mai bune în cazul lianților cu raport CP/CAC mai mic, fiind deci favorizate de un conținut mai mare de ciment aluminos.

În cazul lianților cu conținut mic de semihidrat (5%) sau foarte mare (30%), rezistențele mecanice au fost, în general (deci inclusiv, inițial), mai mici, pentru rapoarte mai mici CP/CAC. O evoluție bună a rezistențelor mecanice în timp, au prezentat lianții M_7 și îndeosebi, M_8 – cu

some small contractions after 90 days (Table 4). An exception is P_6 binder, for which an expansion phenomena was registered, concretized in a relatively large volume increase (4.35% at 7 days and 5.39% after 90 days). This binding composition presented also, a visible emphasized cracking process (Fig. 12). This can be because of a more amount of ettringite do to a high anhydrite content in composition [14].



Fig. 12 - Expansiune cu fisurare, la întărirea timp de 7 zile a masei liante P_6 / Expansion with cracking at 7 days hardening of P_6 binding composition.

4. Conclusions

Physical and mechanical properties of ternary silicate – aluminat – sulphate binders

10-20% semihidrat și rapoarte mici CP/CAC (0,6-1.25).

Lianții cu conținut de *sulfat de calciu anhidru* au dezvoltat rezistențe mecanice mai bune, în general, comparativ cu cei cu conținut de semihidrat. Și pentru această categorie, rezistențele mecanice inițiale sunt influențate favorabil de rapoarte CP/CAC mai mici, influența conținutului mai mare de ciment aluminos manifestându-se mai puternic în cazul compozițiilor cu conținut de anhidrit de până la 20%.

Se remarcă prin rezistențe inițiale foarte bune (după 1 zi de întărire), lianții cu conținut foarte mare de anhidrit (30% - P₉, P₁₀, P₁₁). Rezistențele la compresiune după o zi, variază pentru acești lianți, între 24 MPa și 34 MPa. Dar, în timp, chiar după 7 zile, rezistențele mecanice prezintă anumite scăderi, care pot fi consecința unor tensiuni interne provocate de viteza foarte mare a proceselor de hidratare.

Timpul de priză al lianților ternari cercetați a fost influențat hotărâtor de conținutul de ciment aluminos din compoziția lor. Astfel, în categoria lianților cu conținut de sulfat de calciu semihidrat, priza se scurtează paralel cu creșterea conținutului de CA, în limitele 5-10%, în seria M₁ → M₂ → M₃, iar pentru compozițiile M₉, M₁₀, M₁₁, cu 50-60% CAC, ea devine foarte scurtă. Aceasta este consecința unei viteze foarte mari a proceselor de hidratare, care asigură dezvoltarea de rezistențe inițiale bune, dar tensiunile interne asociate unei astfel de viteze slăbesc structura de întărire și atrag după sine scăderi în timp ale rezistențelor mecanice (așa cum s-a arătat anterior). Ca urmare, aceste ultime mase nu pot fi considerate pentru aplicații practice, decât dacă se adaugă la prepararea lor, un aditiv întârziator, eventual un superplastifiant cu efect întârziator de priză.

Lianții ternari cercetați au prezentat contracții foarte mici (<0,5%), în timpul întăririi, excepție făcând lianții cu conținut foarte mare de ciment aluminos (60%) și de sulfat de calciu – semihidrat sau anhidrit (30%) – P₆.

REFERENCES

1. L. Amathieu, and T. Newton, Calcium aluminate technology for a new generation of mortars, Technical Paper presented at 27th Cement & Concrete Science, Royal Holloway College, University of London, September 17 – 18th.
2. C. Hu, and L. Amathieu, High performance dry mix mortars with calcium aluminates, Technical Paper, Conference on Research and Application of Commercial Mortar, Tongji University, Shanghai, 2005, November 10-11.
3. R. Bayer, and H. Lutz, Dry mortars, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Weinheim 2003
4. Th Bier, F. Estienne, and L. Amathieu, Shrinkage and shrinkage compensation in binders containing calcium aluminate cements Proceedings of the International Conference on CAC, Edimburgh, R.J. Mangabhai & F.P. Glasser, IOM Communications, July 2001.

were influenced by composition i.e. PC/CAC ratio and calcium sulphate content and nature (hemihydrates, anhydrite).

For 10-20% proportions of calcium sulphate hemihydrates the initial mechanical strength was better for the binders with smaller PC/CAC ratio, being therefore favored by higher aluminates cement content.

For the binders with smaller (5%) or very high (30%) hemihydrates content, the mechanical strengths were generally (including initial ones), smaller for small PC/CAC ratios. A good evolution of the mechanical strengths in time presented M7 and especially M₈ binder – with 10-20% hemihydrates and small PC/CAC ratio (0.6-1.25).

Binders with anhydrous calcium sulphate content developed generally, better mechanical strengths, in comparison with those containing hemihydrates. For this category, the initial mechanical strengths are favorable influenced by smaller PC/CAC ratio, the influence of higher aluminates cement content, being stronger in the case of compositions with anhydrite content up to 20%.

The binders with higher anhydrite content (30% - P₉, P₁₀ and P₁₁) have very good initial strengths. After one day, the compressive strengths, ranged for these binders between 24MPa and 34MPa. Though, after 7 days, the mechanical strengths presented some decreases, which can be the consequence of some internal stresses caused by a rapid hydration processes.

The setting time of investigated binders was decisively influenced by the CAC content. Thus, for the binders category with calcium sulphate hemihydrates content, the setting time becomes shorter at the same time with the increase of CAC content (in the range of 5-10%, in the series M₁ → M₂ → M₃). For the binders with 50-60% CAC content (M₉, M₁₀ and M₁₁), the setting is very rapid. This is the consequence of very rapid hydration processes, that ensure the development of good initial strengths, but the associated internal stresses affect the hardening structure and lead to the decrease in time of mechanical strength at later ages. Because of this, the last masses, can be consider for practical applications only some retarding admixtures or superplasticizers with set retarding effect are added at their preparations.

The studied ternary binders presented very small size variations (contractions), during the hardening except one binder with very high aluminates cement content (60%) and anhydrous calcium sulphate (30%), for that some expansions were registered.

5. R. Kwasny – Echterhagen, and L. Amathieu, Final properties of Building chemistry Materials according to their Calcium Alumina Content, Proceedings of 16 IBAUSIL, Weimar 2006, 2, 2.
6. R. Chong Hu, and L. Amathieu, "Thermal White, a calcium aluminate for the design of high demanding, safe and durable applications", Technical Paper presented at the 2nd China International Dry Mortar Production & Application Techniques Seminar, Beijing, 2006, March 1-2.
7. L. Amathieu, Th. A. Bier, and K.L. Scrivener, Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition, Technical Paper presented at the International Conference on Calcium Aluminate Cements, Edimburg, 2001, July.
8. L. Amathieu, and F.Etienne, Impact of the conditions of ettringite formations on the performance of products based on CAC + C₃S + OPC, , Proceedings of 15 IBAUSIL, Weimar 2003, 1, 1.
9. S. Lamberet, PhD thesis, Durability of ternary binders based on portland cement, calcium aluminate cement, and calcium sulfate, Ecole Polytechnique Federale Lausanne, 2005.
10. xxx, SR EN 196 - 6:1989.
11. xxx, SR EN 197 – 1:2002.
12. xxx, SR EN 196-3 +A1:2009.
13. M. Georgescu, and V. Paraschiv, Complex Binding Masses with superior properties, Building Materials Journal ,1994, 24(1), 19.
14. A. Puri, G. Voicu, and A. Bădănoiu, Expansive binders in the Portland Cement – Calcium Aluminate Cement – Calcium Sulfate System, Chemistry Journal (Bucharest) 2010, 61, 8.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



The main topics to be presented are:

- Hydration and formation of microstructure
- (Experimental) Techniques for characterization hydration and microstructure
- Early-age deformations and internal stresses in cement-based systems
- Transport properties in cracked and uncracked concrete
- Effect of time dependent phenomena and aging on microstructure and durability
- Chemical and physical degradation under coupled (environmental) loading conditions (carbonation, chemical attack, bio-induced degradation, freeze-thaw, ASR, etc)
- (Numerical) Modeling of microstructure, transport and degradation processes
- Effect of electrical current (from electrochemical protection) and corrosion products on microstructure
- New techniques for evaluation of durability and service life
- Curing technology and effect of curing on durability
- Smart cementitious materials for enhanced durability
- Durability of systems containing waste products and recycled materials
- Stability of cementitious systems used for immobilization of hazardous products
- Self healing concepts for enhanced durability of cement-based systems?
- Bio-inspired and bio-degradable cementitious systems?
- Durability of bio-based modifications of cement-based systems
- Durability of concrete repair: The role of microstructure at repair interface
- Design for durability: A microstructure-based durability index
- Integral strategy for sustainability and durability

Contact: <http://microdurability.tudelft.nl/Contact.php>
