

Cimenturi complexe cu conținut de calcar și zgură

MARIA GEORGESCU^{1*}, NASTASIA SACA², GEORGE MINCU¹

¹ Universitatea Politehnică, Facultatea de Chimie Aplicată și Tehnică Materialelor, Str. Polizu, Nr. 1, 78126, București, România

² Universitatea Tehnică de Construcții, Bdul. Lacul Tei, Nr. 124, 020396, București, România

The preparation of the composite cements, derived from portland cement, with limestone addition, are interesting from economical, technical and ecological point of view. Like additions into the composite cements it can be used beside limestone filler, hydraulic materials (silica fume, fly ash and slag) too, which proportion, composition, fineness of grinding influence the hydration processes and properties of pastes, mortars and concretes. This paper brings some own information concerning the evolution of hydration processes and some properties of mortars prepared from composite cements with limestone and slag additions. For this goal, were prepared binding compositions consisting of cement with slag (10, 20, 30%), limestone (10, 20%) and complex compositions with both slag and limestone. The binding systems were investigated regarding the hydration processes by chemical determination of CaO content in solutions, electrical conductivity, X-ray diffraction and thermal analysis. The setting time, mechanical strength and freeze-thaw resistance were determined too.

Keywords: composite cements, limestone, slag, hydration-hardening processes, physico-mechanical properties

Realizarea unor cimenturi mixte cu conținut de filer calcaros a devenit un obiectiv de interes pentru domeniul lianților anorganici, în special în a doua jumătate a secolului XX [1-5]. Mult timp, calcarul a fost considerat material inert, în raport cu amestecul ciment-apă, similar nisipului fin măcinat. Comportamentul competitiv al cimenturilor cu calcar este rezultatul unor efecte complexe, fizice și chimice ale sale, în sistemul liant în curs de întărire [6-9]:

- un efect fizic, de umplere, de către particulele fine de calcar, a spațiilor intergranulare din sistemul ciment-apă în curs de întărire;

- stimularea hidratării și întăririi cimenturilor prin rolul de germeni de cristalizare pentru fazele hidratate, pe care particulele fine de calcar îl au;

- participarea la reacții chimice de hidratare a fazelor aluminatice și eventual silicatică din ciment, cu formare de hidrocarbonataluminat și eventual, hidrocarbossilicat de calciu;

- substituția parțială a unor ioni SO_4^{2-} din etringitul în curs de formare, cu ioni CO_3^{2-} .

În prezent, la nivel mondial, există tendința de a se realiza cimenturi compozite care conțin filer de calcar și zgură sau material hidraulic-activ, cimenturi care sunt, de altfel și standardizate [10].

Utilizarea calcarului ca adaos la ciment atrage după sine o serie de avantaje - economice (reducerea "factorului clincher" în ciment și deci scăderea consumului de combustibil), tehnice (pentru anumite proporții de calcar proprietățile cimenturilor și ale betoanelor derivate, pot fi îmbunătățite) și ecologice (reducerea cantităților de CO_2 și NO_x emise la fabricarea unei tone de ciment). Filerul calcaros poate intensifica hidratarea timpurie a cimentului portland, favorizând dezvoltarea unor rezistențe inițiale chiar mai mari, decât ale cimentului portland, dar care la perioade mari de timp devin mai mici decât ale liantului unitar, consecință a efectului de diluție a cimentului. Aceste influențe sunt dependente de finețea calcarului. Utilizarea ca adaos a calcarului asociat cu zgura - subprodus în industria siderurgică, poate conduce la îmbunătățirea rezistențelor mecanice ale cimentului la termene medii și

lungi, când intervine și formarea de hidrocompuzi prin hidratarea lentă a zgurii [11, 13].

În lucrarea prezentă, s-a urmărit influența asocierii adaosurilor de calcar și zgură asupra proprietăților liante ale unor cimenturi cu până la 30% adaos, în corelare cu procesele de hidratare și formare de hidrocompuzi.

Partea experimentală

În experimentări s-au utilizat: un ciment portland de tip CEM I 52,5, zgură granulată de Galați și calcar. Materialele au avut caracteristicile compoziționale prezentate în tabelele 1 și 2. Compozițiile liante prezentate în tabelul 3 au fost obținute prin amestecarea cimentului, calcarului și zgurii într-o moară tubulară cu bile. Finețea de măcinare a lianților preparați, exprimată prin suprafața specifică Blaine, este redată în tabelul 2.

Procesele de hidratare-hidroliză au fost investigate prin determinări chimice ale conținutului de CaO în soluție și măsurători ale conductivității electrice (folosind un analizor electrochimic Jenway 3405). În acest scop, s-au preparat suspensii liante cu raportul apă/liant = 50, care s-au menținut în stare de omogenizare, timp de până la 7 zile. La intervale de 2h, 6 h, o zi, 3 și 7 zile, s-au făcut măsurători de conductivitate electrică și s-au determinat concentrațiile de ioni Ca^{2+} în soluții provenite din aceste suspensii. Pe probe provenite din paste cu raport apă/liant=0,4, întărite 2, 7, 28 zile (termene la care s-a oprit hidratarea) s-au realizat analize termogravimetrice și difractometrice (folosind un derivatograf MOM și un difractometru Shimadzu XRD 600).

Proprietățile liante au fost apreciate prin determinări de rezistențe la compresiune, pe microprobe prismatice cu dimensiuni 15mm x 15 mm x 60 mm, preparate prin vibrare, din mortar cu raport liant/nisip = 1/3 și apă/liant = 0,5. Probele au fost păstrate 24 h în matriță, izolate de atmosferă și apoi în apă, până la termenele de încercare (2, 7, 28, 60 zile). De asemenea, s-au determinat începutul și sfârșitul prizei lianților complecși, precum și comportarea la îngheț-dezgeț prin determinarea pierderii de rezistență a unor probe întărite normal, 28 zile și apoi expuse

* e-mail: m.georgescu@oxy.pub.ro

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI MINERALOGICĂ A CIMENTULUI PORTLAND

Compoziția chimică (%)		Compoziția mineralogică (%)	
SiO ₂	18,89	C ₃ S ^{*)}	67,44
Al ₂ O ₃	5,48	C ₂ S	2,67
Fe ₂ O ₃	4,39	C ₃ A	7,06
CaO	62,62	C ₄ AF	13,38
MgO	1,50	Moduli	
SO ₃	3,08	Gradul de saturare în oxid de calciu (S _k)	1
PC	3,51	Modulul de silice (M _{Si})	1,91
		Modulul de alumina (M _{Al})	1,25

*)C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃.

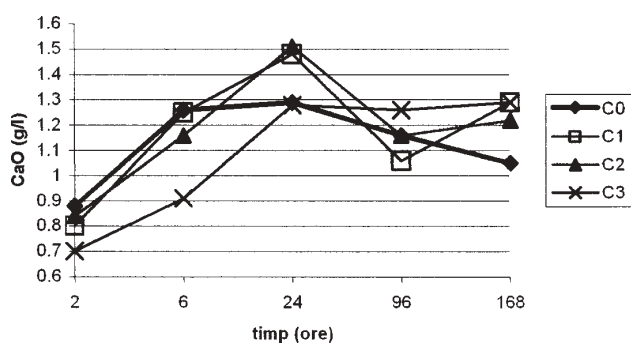


Fig. 1. Evoluția în timp a conținutului de CaO, în soluție, pentru lianții cu conținut de zgură, comparativ cu cimentul etalon

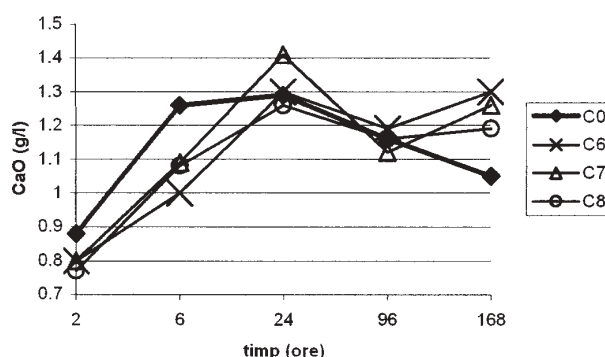


Fig. 3. Evoluția în timp a conținutului de CaO, în soluție, pentru lianții cu conținut de zgură și calcar, comparativ cu cimentul etalon

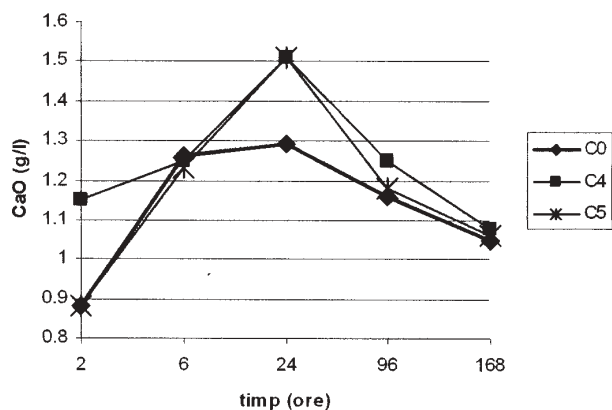


Fig. 2. Evoluția în timp a conținutului de CaO, în soluție, pentru lianții cu conținut de calcar, comparativ cu cimentul etalon

alternativ, câte 4 h, la temperaturi de -17°C și respectiv, la 20°C (în apă).

Rezultate experimentale și discuții

Evoluția proceselor de hidratare-hidroliză în sisteme liante ciment portland-calcar-zgură-apă

Conținutul de ioni Ca²⁺, în soluție, constituie un indiciu privind desfășurarea, într-o perioadă inițială, a proceselor de hidratare-hidroliză a sistemelor liante silicatiche. Valorile concentrației de Ca²⁺ (CaO), în soluție, sunt direct corelate cu gradul de hidroliză a silicaților de calciu din ciment și evoluția formării de hidrocompuși. În figurile 1-3, sunt prezentate rezultatele obținute pentru cimenturile investigate. Curbele de evoluție a conținutului de CaO în

faza lichidă arată o variație discontinuă a acestuia pentru toate suspensiile liante.

Conținutul de CaO, în soluție, crește într-o primă perioadă de timp (până la 24 h), ca urmare a hidrolizei silicaților de calciu din componenta ciment portland din lianții micști. Ulterior, după atingerea unor concentrații corespunzătoare chiar suprasaturării, acesta scade ca urmare a precipitării de hidrocompuși, inclusiv Ca(OH)₂.

În cazul lianților cu 10-30% zgură, evoluția inițială a conținutului de CaO, în soluție, este mai lentă decât pentru cimentul portland (fig. 1), pentru lianții cu conținut mai mare de zgură, atingându-se valori mici ale gradului de suprasaturare. O anumită creștere târzie (după 3 zile) a conținutului de CaO, în cazul cimenturilor C₁, C₂, C₃, se poate explica prin precipitarea mai lentă a hidrocompușilor și o nouă etapă de hidroliză a silicaților de calciu din ciment.

Pentru cimenturi cu adaos de calcar (C₄-C₅), evoluția conținutului de CaO decurge mai intens într-o perioadă inițială (fig. 2), cu atingerea, după 24 h, a unor grade de suprasaturare mai mari decât pentru sistemul etalon. Aceasta se poate explica prin favorizarea unei mai bune dispersii a cimentului în apă, de către particulele fine de calcar, ceea ce are drept consecință, o viteză mai mare de hidratare-hidroliză. Ulterior, evoluția conținutului de CaO are loc asemănător pentru cimenturile C₁ și C₅ și pentru cimentul etalon, dar scăderea concentrației CaO are loc după curbe cu pante mai mari, tocmai ca urmare a favorizării precipitării de hidrocompuși, prin funcția de centri de cristalizare pe care particulele fine de CaCO₃ o au.

Tabelul 2
CARACTERISTICI COMPOZIȚIONALE ^oI DE FINEȚE ALE ADAOSURILOR UTILIZATE

Materialul	Caracteristici compoziționale (%)						(CaO+MgO)/SiO ₂	Suprafața specifică Blaine (cm ² /g)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaCO ₃		
zgură	36,42	44,28	10,74	2,18	3,77	-	0,91	3000
calcar	-	-	-	-	-	88,11	-	5215

Tabelul 3
COMPOZIȚII ^oI FINEȚEA DE MĂCINARE ALE LIANȚILOR MIC^aTI

Indicativ amestec liant	Compoziție (%)			Suprafața specifică Blaine (cm ² /g)
	Ciment portland	Zgură	Calcar	
C ₀	100	-	-	3350
C ₁	90	10	-	3527
C ₂	80	20	-	3652
C ₃	70	30	-	3753
C ₄	90	-	10	4099
C ₅	80	-	20	4427
C ₆	80	10	10	3941
C ₇	70	20	10	3833
C ₈	70	10	20	3600

În cazul cimenturilor portland compozite, tricomponente (cu zgură ^oi calcar), se pare că influența zgurii asupra evoluției conținutului de CaO în soluție este mai puternică (fig. 3). De ^oi, până la 24 h, conținutul de CaO în soluție este mai mic decât în cazul sistemelor ciment portland-calcar ^oi ciment portland-zgură, la 7 zile (168 h) acesta depășește valorile înregistrate în cazul amestecurilor de ciment cu 10% ^oi 20% calcar, având valori comparabile celor corespunzătoare amestecurilor de ciment cu 10% ^oi 20% zgură.

Măsurătorile de conductivitate electrică a suspensiilor liante arată creșterea acesteia într-o primă etapă, până la 24h (96 h), explicabilă prin procesele de hidroliză a lianților cu eliberare de specii ionice în soluție. Ulterior, conductivitatea electrică scade pentru toate sistemele liante, ca urmare a precipitării de hidrocompu^oi cu consumarea parțială a ionilor din soluție.

Inițial, în primele ore, valorile conductivității electrice ale suspensiilor liante cu 10% zgură (C₁) ^oi cu 10-20% calcar (C₄, C₅) sunt mai mari decât pentru suspensia etalon (C₀), în timp ce în cazul suspensiilor liante cu conținut mare de zgură (C₂, C₃) sau ale celorlalte cimenturi portland compozite, ele sunt mai mici, în bună corelare cu conținutul de ioni Ca²⁺. Valorile conductivității electrice care se ating după 24h (96 h) sunt mai mari pentru unele

din cimenturile mixte (C₁, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈), comparativ cu cimentul etalon. Aceasta arată că, pentru intervale mai mari de timp, contribuie la creșterea concentrației ionilor în soluție ^oi unele dintre adaosuri (în special zgură). Valori mici ale conductivității electrice s-au înregistrat pentru suspensii liante cu 20% ^oi 30% zgură (C₂, C₃) ^oi respectiv 10% zgură ^oi 20% calcar (C₈). La termenul final considerat (168 h), conductivitatea suspensiilor liante compozite este, în general, mai mică decât pentru suspensiile etalon. Aceasta poate fi consecință atât a efectului de diluție a componentului activ din liant (cimentul portland), dar, posibil, ^oi a consumării în măsură mare a unora din speciile ionice (inclusiv SO₄²⁻, HO⁺, R⁺) cu formare de hidrocompu^oi.

Informații utile privind desfășurarea proceselor de hidratare-hidroliză, în sistemele liante studiate, sunt furnizate de analizele difractometrice, realizate pe paste întărite 2-28 zile. Intensitățile, în general, întrucâtva mai mici ale interferențelor specifice silicaților de calciu anhidri din cimenturile cu adaos, în curs de hidratare, comparativ cu cimentul etalon, pot constitui indicii privind hidratarea mai intensă a acestora, cel puțin, la perioade scurte de timp, ca rezultat al influenței diferitelor adaosuri. Ca hidrocompu^oi cristalini s-au decelat Ca(OH)₂ ^oi etringit (E). În figurile 4 ^oi 5, se prezintă intensitățile unora din interferențele specifice acestor hidrocompu^oi.

Tabelul 4
CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A AMESTECURILOR LIANTE

Indicativ probă	Caracteristica	Durată timp (ore)				
		2	6	24	96	168
C ₀	conductivitate (ms/cm)	10,54	13,18	15,97	17,48	12,20
	temperatura (°C)	37,0	37,9	33,6	30,4	27,8
C ₁	conductivitate (ms/cm)	12,60	14,10	22,50	22,00	11,81
	temperatura (°C)	35,2	35,6	34,1	31,8	22,8
C ₂	conductivitate (ms/cm)	8,90	12,72	16,00	16,42	11,58
	temperatura (°C)	34,4	34,5	33,5	30,4	22,8
C ₃	conductivitate (ms/cm)	8,50	11,48	14,14	16,30	11,53
	temperatura (°C)	36,9	36,9	31,5	30,5	23,0
C ₄	conductivitate (ms/cm)	12,20	14,00	23,00	20,10	11,76
	temperatura (°C)	35,4	35,8	34,1	31,8	22,8
C ₅	conductivitate (ms/cm)	12,90	13,10	23,80	21,80	12,20
	temperatura (°C)	32,8	34,1	37,2	32,7	22,9
C ₆	conductivitate (ms/cm)	8,60	12,20	16,03	19,04	12,00
	temperatura (°C)	32,9	34,7	28,2	27,9	23,0
C ₇	conductivitate (ms/cm)	10,31	13,34	16,22	19,06	11,71
	temperatura (°C)	32,7	34,6	28,7	26,4	22,80
C ₈	conductivitate (ms/cm)	8,58	12,55	14,60	17,60	11,64
	temperatura (°C)	30,4	31,9	28,4	27,4	22,9

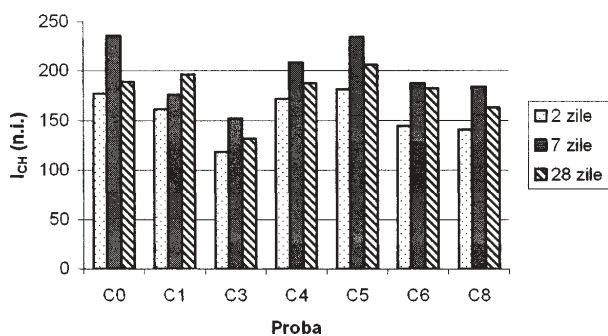


Fig. 4. Interferențe RX, specifice Ca(OH)₂ pentru probe întărite 2, 7, 28 zile

Cantitatea de Ca(OH)₂ cristalin, care se formează ca produs de hidratare, în primele zile, apreciată după interferențele RX specifice, este mai mică în cazul lianților cu adaosuri (cu excepția celor cu calcar (C₄, C₅), comparativ cu cimentul etalon (fig. 4), ca primă consecință, desigur, a conținutului mai mic de ciment portland din acești lianți. Adaosul de calcar fin pare a exercita un anumit efect de intensificare a precipitării de hidroxid de calciu cristalin, în corelare și cu viteza întrucâtva mai mare a proceselor de hidratare-hidroliză.

În timp, Ca(OH)₂ cristalin evoluează mai lent, pentru lianții cu zgură (C₁) sau calcar (C₄), ca și pentru lianții

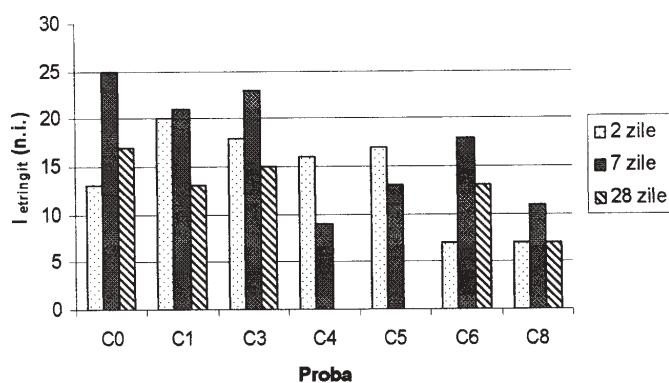


Fig. 5. Interferențe RX, specifice etringitului pentru probe întărite 2, 7, 28 zile

complexi, cu zgură și calcar (C₆, C₈). Variațiile discontinue în timp ale Ca(OH)₂ pot fi asociate cu eventuale modificări ale bazicității hidrosilicaților de calciu CSH.

Pe lângă Ca(OH)₂ s-au decelat ca hidrocompuși cristalini hidroaluminat-trisulfat (E) sau monosulfat (M), ultimul - ca soluții solide AFm. Evoluția semicantitativă a etringitului (E) - în timp și în funcție de tipul de liant, poate fi apreciată considerând figura 5. Conform acestei figuri, etringitul evoluează discontinuu în timp: se formează intens în primele 2-7 zile, după care, ulterior, diminuează. O astfel de evoluție se explică prin transformarea parțială

a etringitului în compus monosulfat, care s-a identificat, prin interferențe de mică intensitate, pe difractogramele unora din probe, întărite 7 și 28 zile. Diminuarea mai rapidă a etringitului în probele cu calcar - C₄ și C₅ (chiar la 7 zile), ar putea fi explicată prin favorizarea transformării sale în fază AFm, cu conținut de CaCO₃. Lipsa unor interferențe mai clar vizibile ale acestor faze pe difractogramele RX ale probelor liante ar putea fi explicată prin gradul mic de cristalinitate al lor. Formarea inițială a etringitului pare a fi stimulată de prezența zgurii sau a filerului calcaros în lianți (v. compozițiile C₁, C₂, C₄, C₅, comparativ cu C₃).

Nu s-au decelat hidrocompuși de tip hidrocarbonat aluminat de calciu individuali, aceștia fiind probabil sub formă de soluții solide hidroaluminatsulfatice, carbonatate.

Informații complementare privind procesele de hidratare-hidroliză în sisteme liante de tip ciment portland-zgură-calcar-apă, cu formarea de hidrocompuși, sunt furnizate de analizele termogravimetrice, redată parțial, sub forma curbelor DTG, în figura 6. Aceste informații evidențiază următoarele grupuri de efecte:

- în intervalul de temperaturi 20-122°C și 172-194°C, efecte provocate de deshidratarea hidrosilicaților de calciu gelici precum și a compușilor hidrosulfat (carbonat) aluminatici - AFt și AFm; apariția, pe unele curbe, a unui mic efect la aproximativ 185-190°C (fig. 6b), pot constitui indicii privind coexistența fazelor AFt și AFm;

- un efect important, însoțit de pierdere de masă, în intervalul de temperaturi 450-500°C, provocat de deshidratarea Ca(OH)₂ format prin hidroliza cimentului portland din lianți;

- unul sau două efecte însoțite de pierdere de masă, în intervalul de temperaturi 700-900°C; aceste efecte sunt provocate de descompunerea CaCO₃ format accidental în timpul preparării probelor (700-795°C), precum și de descompunerea CaCO₃ adus de adaosul de calcar și rămas parțial, ca atare (800-840°C); la primele dintre efecte poate contribui și deshidratarea unor hidrosilicați de calciu cu un anumit grad de cristalinitate.

Aprecieri privind viteza de desfășurare a proceselor de hidratare-hidroliză în sisteme tip ciment-calcar-apă, ciment-zgură-apă, ciment-calcar-zgură-apă se pot face considerând cantitatea de Ca(OH)₂ determinată pe baza valorilor pierderilor de masă în intervalul 450-520°C, înregistrate pe curbele TG (tabelul 5). Analizele termogravimetrice furnizează date mai exacte în acest sens, inclusiv pentru un compus slab cristalizat, comparativ cu analizele difractometrice, care evidențiază numai compusul cristalin.

Valorile pozitive ale mărimii Δ_{CH} din tabelul 5, pentru cele mai multe dintre cimenturile mixte, arată că la întărirea cimenturilor mixte se formează cantități mai mari de Ca(OH)₂, față de cantitatea teoretic posibil a se forma prin hidratarea - hidroliza fracțiunii ciment portland din lianți. Pentru cimenturile cu zgură (C₁, C₃), valorile mai mari ale Ca(OH)₂ determinat experimental, îndeosebi la perioade scurte de hidratare (2 zile) pot avea două explicații :

- se poate admite că zgura stimulează în anumită măsură, hidroliza cimentului portland cu formarea de Ca(OH)₂ (inclusiv slab cristalizat), ca urmare a legării de Ca(OH)₂ din faza lichidă;

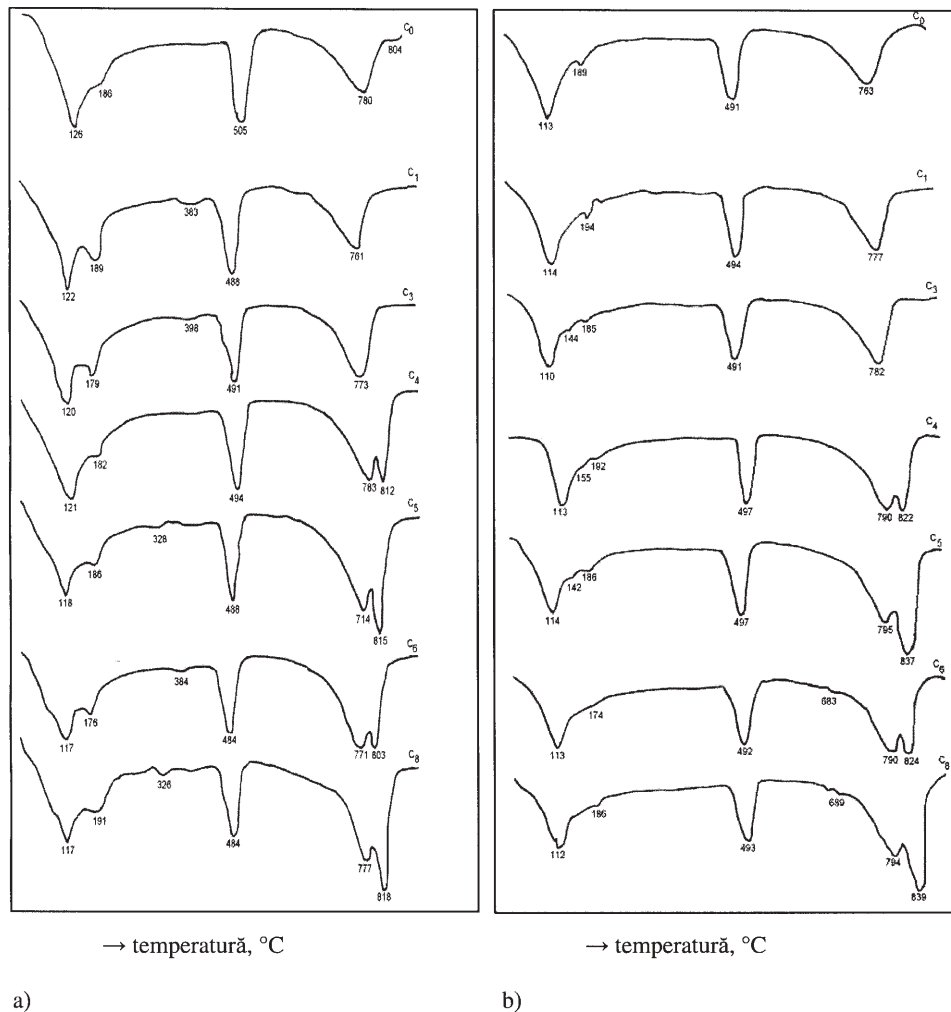


Fig. 6. Curbe DTG ale lianților întăriți: a - 2 zile; b - 28 zile

Tabelul 5
Ca(OH)₂ FORMAT LA ÎNTĂRIREA LIANȚILOR

Indicativ liant	Durata de hidratare (zile)	Ca (OH) ₂ (%), determinat:		
		Experimental-TG	Calculat teoretic ^{*)}	$\Delta_{CH=CH_c-(CH)_t}$
C ₀	2	13,15	-	-
	28	17,72	-	-
C ₁	2	12,95	11,84	1,11
	28	16,19	15,95	0,24
C ₃	2	10,93	9,20	1,73
	28	12,74	12,40	0,34
C ₄	2	12,00	11,84	0,16
	28	15,74	15,95	-0,21
C ₅	2	12,49	10,52	1,97
	28	15,70	14,18	1,52
C ₆	2	11,55	10,52	1,03
	28	13,85	14,18	-0,33
C ₈	2	10,85	9,20	1,65
	28	12,70	12,40	0,30

^{*)} CH calculat teoretic= $f_c \times CH_{C_0}$, f_c fiind conținutul de ciment portland din lianți;

$CH_{C_0} = Ca(OH)_2$ determinat pentru C₀, hidratat 2 zile și 28 zile.

-hidrosilicații de calciu, care se formează în cimenturile cu zgură, au bazicitate mai mică decât cei formați prin hidratarea cimentului unitar; aceasta poate presupune formarea reală a unor cantități mai mari de Ca(OH)₂; acest al doilea fenomen are probabil, implicații mai importante.

Pentru perioade mari de hidratare (28 zile) diferențele între CH determinat experimental și cel teoretic, calculat se atenuază mult.

În cazul cimenturilor cu conținut de calcar (C₄, C₅), valorile, în general, mai mari ale Ca(OH)₂ experimental, comparativ cu cele calculate teoretic, se pot explica prin efectul intensificator asupra hidrolizei pe care particulele fine de calcar îl exercită ca urmare a :

- unui efect dispersant asupra particulelor de ciment ;
- unui efect de centri de cristalizare a hidrocompunilor, determinat de particulele fine de calcar.

Pentru cimenturile complexe (C₆, C₈), se cumulează influența adaosurilor de zgură și calcar asupra cantității de Ca(OH)₂ format.

Timpul de priză al cimenturilor cercetate

Determinarea timpului de priză a impus determinarea anterioară a apei pentru pasta de consistență standard, pentru lianții investigați. Determinările efectuate au arătat că, apa pentru pasta de consistență standard scade, în general, pentru lianții micșorați, pentru cei cu proporții mari de adaosuri (30%), în special - tabelul 6. Reduceri mai importante ale cantității de apă pentru pasta de consistență standard s-au constatat în cazul cimenturilor mixte cu adaosuri de zgură și calcar (compozițiile C₆, C₇, C₈). Această constatare este rezultanta cumulată a efectului fluidifiant

al calcarului și al efectului de diluție a fracțiunii ciment portland din liant.

Timpul de priză al lianților complexi este influențat de adaosurile utilizate. Astfel, calcarul determină micșorarea timpului de priză ca urmare a intensificării hidratării cimentului portland (cimenturile C₄, C₅), în timp ce prezența zgurii, ca adaos în ciment, duce la mărirea atât a începutului cât și a sfârșitului de priză (cimenturile C₁, C₂, C₃), consecință a hidratării sale mai lente.

Evoluția în timp a rezistențelor mecanice dezvoltate de sisteme liante de tip ciment portland-calcar-zgură-apă

Rezistențele mecanice, la compresiune, ale compozițiilor liante, studiate sunt prezentate în figurile 7-9.

În cazul cimenturilor mixte cu zgură, rezistențele mecanice până la 60 zile sunt mai mici decât pentru cimentul etalon, diminuarea rezistențelor în raport cu etalonul fiind cu atât mai mare, cu cât conținutul de zgură este mai mare. Dar, creșterea rezistențelor mecanice la perioade mai mari de 7 zile este mai importantă pentru cimenturile cu zgură, comparativ cu etalonul, ceea ce reflectă contribuția zgurii în dezvoltarea structurii de rezistență la astfel de perioade de timp. Adaosurile de 10-20% calcar determină scăderi ale rezistențelor mecanice, mai accentuate pentru procente mai mari de calcar, consecință a efectului de diluție a lianților, preponderent în condițiile unei fineți nu foarte avansate a calcarului ($S_{sp} = 5215 \text{ cm}^2/\text{g}$). Adaosurile mixte de calcar și zgură au condus la rezistențe mecanice mai mici, în general, decât cele ale cimenturilor cu adaosuri individuale, considerate

Tabelul 6

APA DE CONSISTENȚĂ STANDARD ʰI TIMPUL DE PRIZĂ PENTRU CIMENTURILE CERCETATE

Indicativ ciment	(H ₂ O) cn (ml/100g)	Timp de priză (min)	
		început	sfârșit
C ₀	30,4	130	240
C ₁	30,4	150	285
C ₂	29,6	160	295
C ₃	28,8	175	305
C ₄	30,4	125	225
C ₅	29,6	120	205
C ₆	29,0	140	240
C ₇	27,6	135	225
C ₈	26,6	140	295

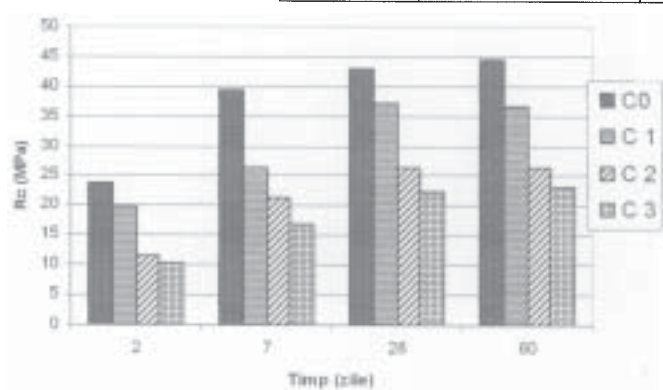


Fig. 7. Evoluția în timp a rezistențelor la compresiune pentru lianții cu zgură, comparativ cu cimentul etalon

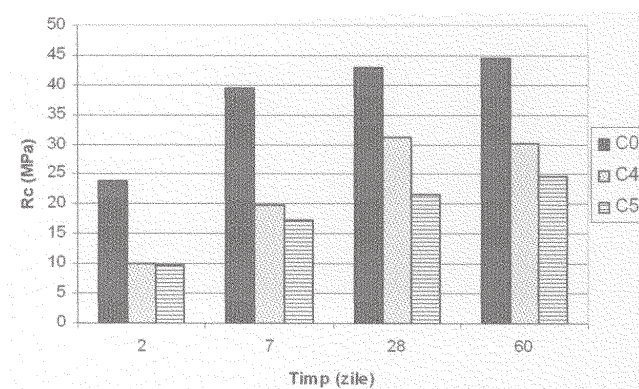


Fig. 8. Evoluția în timp a rezistențelor la compresiune pentru lianții cu calcar, comparativ cu cimentul etalon

în aceleași procente. Rezultă că, având o influență mai puternică, adaosurile de zgură, singure, diminuează mai puțin accentuat rezistențele mecanice comparativ cu adaosurile de calcar (v. cimenturile C₁, C₂, C₄, C₅).

Comportarea la îngheț-dezgheț a unor mortare cu lianți cu cimente complexe

Comportarea la gelivitate a lianților considerați s-a apreciat, așa cum s-a precizat în partea experimentală, prin determinarea pierderii de rezistență a probelor expuse alternativ, la îngheț- dezgheț comparativ cu probe păstrate

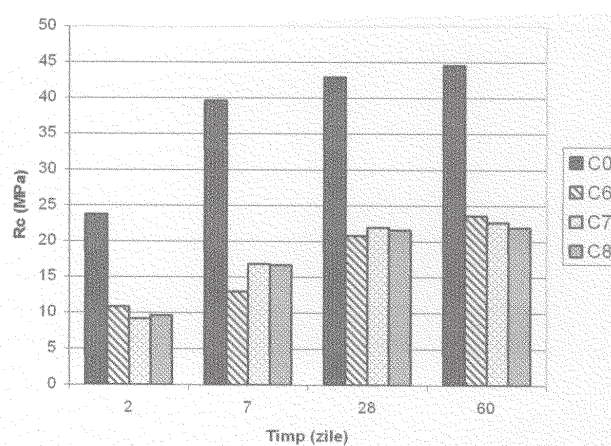


Fig. 9. Evoluția în timp a rezistențelor la compresiune pentru lianții cu calcar și zgură, comparativ cu cimentul etalon

acelei interval de timp, în condiții normale. Probele au fost întărite 28 zile în apă, după care au fost păstrate alternativ, 4 h la -17°C ± 2°C și 4 h în apă, la 20°C ± 2°C . S-a realizat un număr de 50 cicluri de astfel de expuneri alternative. După astfel de expuneri, s-au determinat rezistențele la compresiune și s-a calculat ΔR_g (scăderea rezistențelor la îngheț-dezgheț), cu relația:

$$\Delta R_g = \frac{R_m - R_i}{R_m} \cdot 100$$

în care:

R_m - rezistența la compresiune a epruvetelor martor, N/mm²;

R_i - rezistența la compresiune a epruvetelor supuse la îngheț-dezgheț N/mm².

Rezultatele sunt prezentate în figura 10.

Se observă o comportare mai bună a cimenturilor mixte, studiate, expuse la 50 cicluri îngheț-dezgheț repetat, comparativ cu cimentul etalon, scăderile de rezistență mecanică fiind mai mici pentru cimenturile mixte (C₁, C₃, C₄, C₆), comparativ cu cimentul etalon (C₀).

Se remarcă prin cea mai bună stabilitate la îngheț-dezgheț cimentul C₃, cu 30% zgură, care este de presupus a avea o porozitate mai mică, dat fiind și conținutul mic de Ca(OH)₂ din acest liant, compus implicat în porozitatea zonei de tranziție matrice liantă - agregat, din mortar [14].

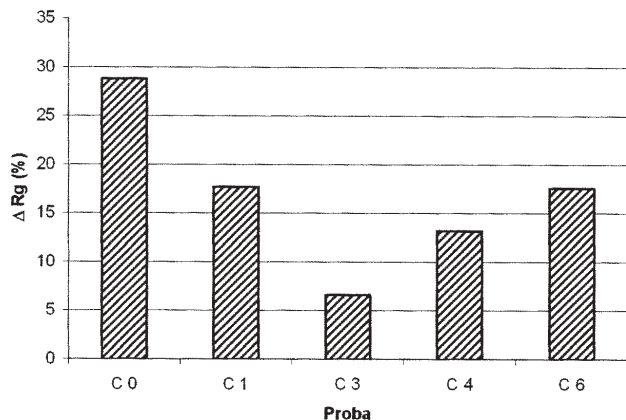


Fig.10. Scăderea rezistențelor mecanice ale probelor supuse la 50 cicluri de îngheț-dezghet

O bună stabilitate prezintă și cimentul cu 10% calcar (C_4), corelată, de asemenea, cu porozitatea mică a probelor de mortar, întărite. Este dificil deocamdată, de explicat stabilitatea mai redusă a cimentului C_3 , în care ar trebui să se cumuleze influența prezenței a 10% calcar cu aceea a zgurii (10%). Sunt necesare investigații suplimentare, inclusiv determinări de porozitate.

Se poate stabili următoarea serie de scădere a rezistenței la gelivitate:

$$C_3 > C_4 > C_6 > C_1 > C_0$$

Concluzii

La întărirea lianșilor mic^oti cercetați se formează hidrocompuși de tipul: hidrosilicați de calciu slab cristalini, hidrosulfataluminați de calciu preponderent (trisulfat) și hidroxid de calciu; este de presupus o bazicitate mai mică a hidrosilicaților de calciu în cimenturile cu conținut de zgură, comparativ cu cimentul unitar, ceea ce concordă cu mențiuni făcute în acest sens, în lucrări de specialitate.

Nu s-au decelat hidrocompuși de tip hidrocarbonat aluminat de calciu individuali, aceștia fiind probabil sub formă de soluții - solide hidroaluminatice - AFm.

Cantitatea de $Ca(OH)_2$, care se formează la întărirea lianșilor mic^oti, este, în general, mai mare decât cea teoretic posibil a se forma prin hidratarea-hidroliza fracțiunii ciment portland din lianși, ceea ce sugerează un anumit efect de stimulare a hidrolizei cimentului portland de către

adaosuri; particulele fine de calcar pot juca și un rol de centri de cristalizare, favorizând astfel formarea de hidroxid de calciu.

Cimenturile compozite studiate se caracterizează printr-o priză mai lentă decât cimentul etalon.

Rezistențele la compresiune ale cimenturilor compozite, cu adaosuri de zgură sau calcar și zgură+calcar, sunt mai mici decât ale cimentului etalon, consecință a efectului de diluție a liantului (prin reducerea fracțiunii de ciment portland).

Lianși mic^oti cu zgură și/sau calcar au dovedit o bună sau foarte bună comportare la solicitări repetate la îngheț-dezghet (până la 50 cicluri), comparativ cu cimentul unitar, etalon.

Bibliografie

1. AITCIN, P.C., PINSONNEAULT, P., ROY, M.D., Amer. Cer. Soc. Bull. **63**, 1984, p.1487
2. PANTELEEV, A.S., Tezisi dokladov sove^oceniiia po himii I tehnologii žementa, Vses. Hom. Ob^ocest. Im. D.I. Mendeleeva - NIIPMENT, Moskva, 1961
3. PANTELEEV, A.S., KOLBASOV, V.M., Novoe v. himii I tehnologii žementa, Vses. Hom. Ob^ocest. Im. D.I. Mendeleeva - NIIPMENT, Moskva, 1962
4. TEOREANU, I., Bazele tehnologiei lianșilor anorganici, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1993, p. 311, 312
5. STEOPOE, A., La durabilité des beton, Eyroles, Paris, 1970
6. TSIVILIS, S., CHANIOTAHIS, E., Cem. Concr. Comp. **21**, nr. 1, 1999, p.107
7. FELDMAN, R., RAMACHANDRAN, V., SEREDA, P., J. Amer. Cer. Soc. **48**, nr. 1, 1965, p. 25
8. VERNET, C., NOWORITA, S., 9th Intern. Congr. Cem. Chem., New Delhi 1992, vol. IV, p. 430
9. BONAVENTI, V.L., RAHHAL, V.F., IRASSAR, E.F., Cem. Concr. Res. **31**, nr. 6, 2001, p. 853
10. *** SR EN 197-1/2002 - Ciment. Partea 1: Compoziție, specificații și criteriile de conformitate ale cimenturilor uzuale.
11. BARNETT, S.J., HALLIWELL, M.A., CRAMMOND, N. J., ADAM, C.D., JACKSON A.R.W., Cem. Concr. Comp. **24**, nr.3-4, 2002, p. 339
12. MENENDEZ, G., BONAVENTI, V., IRASSAR, E.F., Cem. Concr. Comp. **25**, nr. 1, 2003, p. 61
13. BĂDĂNOIU, A., STOLERIU, S., VOICU, G., Rev. Chim. (București), **58**, nr. 3, 2007, p. 283
14. GEORGESCU M., PURI A., Chimia lianșilor anorganici, Editura Politehnica Press, București 2004, p.352

Intrat în redacție: 16.06.2007