

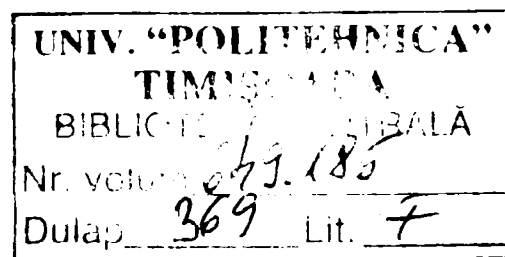
**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI  
INGINERIA MEDIULUI**

**MASE LIANTE COMPLEXE CU APLICABILITATE ÎN  
PRODUCȚIA ȚIGLELOR DIN BETON**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

Elaborată de  
Ing. NEAMȚU ION

Conducător științific  
Prof. Dr. ing. DUMITRU BECHERESCU



TIMIȘOARA  
- 2006 -

## CUPRINS

<b>Introducere</b> .....	5
<b>Capitolul 1. Considerații teoretice</b> .....	6
<b>1.1.Sisteme liante de tip DSP (densified systems with homogenous arranged ultrafine particles)</b>	
1.1.1. Definirea sistemelor liante de tip DSP.....	6
1.1.2. Lianți minerali.....	7
1.1.2.1. Cimentul portland.....	7
1.1.2.2. Cimentul aluminos.....	13
1.1.3. Agregate.....	14
1.1.4. Aditivi.....	15
1.1.5. Adaosuri hidraulice.....	16
1.1.5.1. Silicea ultrafină.....	17
1.1.5.2. Cenușa de termocentrală.....	34
<b>1.2.Sisteme liante cu conținut de polimeri (de tip MDF)</b>	
1.2.1. Definire. Clasificare.....	52
1.2.2. Materiale componente.....	54
1.2.2.1. Polimeri organici.....	54
1.2.2.2. Alte materiale componente.....	56
1.2.3. Proprietăți ale unor mase lipsite de macro – defecte(de tip MDF).....	56

1.2.4. Implicarea polimerilor organici în procesele fizico-chimice din sistemul ciment portland-apă.....	63
1.2.4.1. Mecanisme ale proceselor de interacție. Elemente de cinetică.....	63

## **Capitolul 2. Materii prime utilizate în rețeta clasică pentru țigle din beton**

2.1. Cimentul.....	67
2.2. Nisipul.....	70
2.2.1. Bazele fizice și limite ale metodei standardizate pentru determinarea conținutului de mică.....	77
2.2.2. Determinări experimentale.....	80
2.3. Coloranți.....	83
2.4. Aditivi.....	83
2.4.1. Betoplast Standard.....	83
2.4.2. Addiment BV 3M.....	84

## **Capitolul 3. Deșuri industriale folosite la fabricarea țiglelor din beton**

3.1. Cenușa de termocentrală – materie primă folosită la fabricarea țiglelor din beton.....	85
3.1.1. Rețetele de fabricație a țiglelor cu conținut de cenușă.....	88
3.1.2. Rezultate și discuții.....	89
3.2. Silicea ultrafină (SUF) adaos puzzolanic în rețetele de fabricație a țiglelor din beton.....	90
3.2.1. Caracteristicile silicei ultrafine (Tulcea).....	90
3.2.2. Determinări experimentale în condiții de laborator privind efectul unor adaosuri silicioase în rețetele de fabricație a țiglelor din beton.....	94

---

## **Capitolul 4. Aditivi organici folosiți la fabricarea țiglelor din beton și caracterizarea lor**

4.1. Utilizarea aditivilor organici în rețetele de fabricație a țiglelor din beton - considerații generale .....	97
4.2. Determinări experimentale.....	98
4.3. Rezultate și discuții.....	105
4.4. Concluzii.....	107
4.5. Caracterizarea țiglelor din punct de vedere al porozității, texturii și comportării la gelivitate.....	108
4.6. Rezultate și discuții.....	110
4.7. În concluzie.....	121

<b>Capitolul 5. Concluzii generale.....</b>	<b>122</b>
---	------------

<b>Bibliografie.....</b>	<b>126</b>
--------------------------	------------

## INTRODUCERE

Țiglele din beton sunt prezente pe piață de peste 25 de ani. În unele țări sunt produsele cele mai folosite pentru acoperișuri de mai mulți ani. O caracteristică particulară a acestor țigle este că pot fi produse în diferite tipuri de profile ceea ce înseamnă că modelele pot fi formate în funcție de proprietățile fizico-morfologice și funcționale, aspect și modalități de așezare.

Colorarea se poate face atât în timpul amestecării betonului, cât și prin tratarea suprafeței făcând posibilă obținerea unei vaste game de culori.

Țigla se caracterizează printr-un număr de margini și nervuri care permit asamblarea și fixarea țiglelor și scurgerea apei. Datorită tehnologiei de fabricație, țiglele se caracterizează prin abateri dimensionale reduse și stabilitate dimensională. Matrițele fiind realizate prin ambutisare dau țiglelor formă și dimensiuni exacte până la cel mai mic detaliu - conform celor prevăzute. Aceasta permite realizarea unor suprapuneri perfecte fără toleranțe.

Țiglele se folosesc la realizarea acoperișurilor pentru orice tipuri de clădiri. După panta acoperișului, forma și suprapunerea țiglelor, acestea se pot folosi pentru o pantă minimă de 29%. Este posibil de acoperit pante mai mici, de 17-18 %, folosind protecție contra infiltrațiilor de apă. Pentru pante mai mari de 45% țiglele trebuie fixate suplimentar. Pentru acest scop țiglele au găuri ce permit fixarea lor pe un suport.

Aceste țigle au caracteristici fizico-mecanice similare produselor din beton.

Dintre caracteristicile impuse țiglelor foarte importante sunt: compactitatea, rezistențele mecanice (rezistența la încovoiere), impermeabilitatea, rezistența la gelivitate.

Îmbunătățirea calității țiglelor din beton vizează, în primul rând creșterea compactității acestora; pe această cale se reduce permeabilitatea lor față de apă și mai ales se îmbunătățește comportarea în timp față de procesele de gelivitate (crește durabilitatea țiglelor). Procesele care stau la baza acestor schimbări se regăsesc în produsul finit prin rezistențe mecanice mărite.

Soluția pentru obținerea unor compactități sporite a produselor din beton o reprezintă realizarea unor sisteme liante de tip DSP (Densified System Particles) sau a unor mase liante compozite cu conținut de polimer lipsite de macrodefecte denumite uzual MDF (Macro Defect Free).

## CAPITOLUL 1

### CONSIDERAȚII TEORETICE

#### 1.1.SISTEME LIANTE DE TIP DSP (DENSIFIED SYSTEMS WITH HOMOGENOUS ARRANGED ULTRAFINE PARTICLES)

##### 1.1.1.Definirea sistemelor liante de tip DSP

Realizarea unor compactități crescute și deci a unor densități de împachetare mai mari este posibilă prin adăugarea unor pulberi foarte fine, capabile să umple mai bine spațiul dintre granulele de ciment, porii capilari și microfisuri (figura 1.1.).

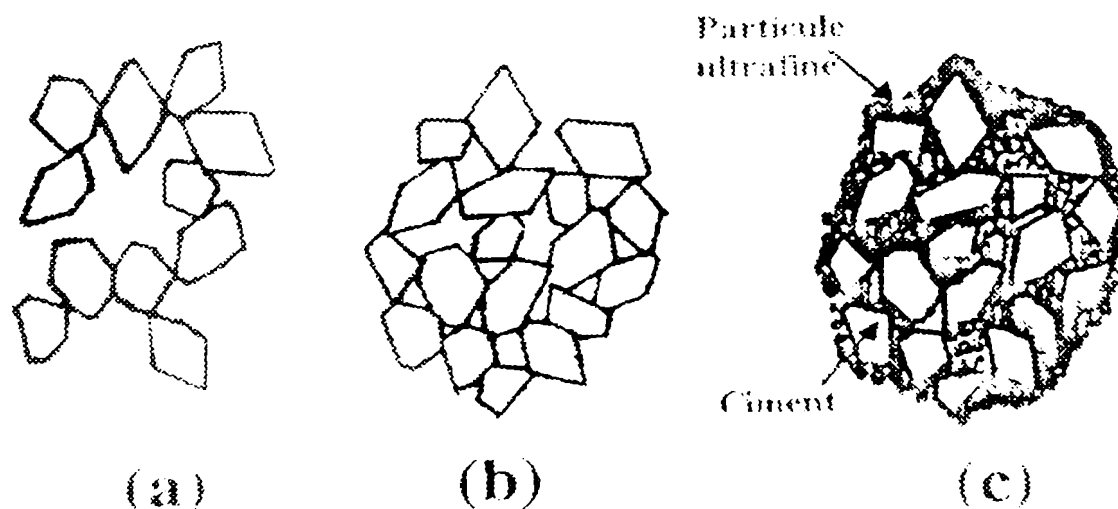


Figura 1. 1. Tipul de împachetare a particulelor în paste de: (a) ciment, (b) ciment cu aditiv dispersant, (c) DSP (ciment + material ultrafin + aditiv dispersant).

Utilizarea eficientă în materialele compozite, a unor cimenturi cu conținut de particule ultrafine este posibilă numai în condițiile adăugării unor aditivi dispersanți adecvați. În caz contrar, suprafața specifică extrem de mare a pulberilor ultrafine utilizate, impune creșterea raportului apă/ciment utilizat pentru a obține o lucrabilitate bună a betonului proaspăt. În timpul întăririi, apa în exces se evaporă

formând pori capilari și ca urmare, nu se mai obține densificarea scontată a matricei liante.

Materiale de tip DSP, definite pentru prima dată de Bache [1], reprezintă materiale caracterizate printr-o matrice foarte densă (compactă).

Principalii constituenți ai sistemelor liante de tip DSP sunt:

- liant mineral: ciment portland sau aluminos;
- agregat (nisip) cu caracteristici optime din punct de vedere a compoziției granulometrice și a compoziției mineralogice;
- pulberi ultrafine, hidraulic active, capabile să umple mai bine porii capilari și microfisurile din piatra de ciment (silice ultrafină, cenușa de termocentrală);
- aditivi dispersați (reducători de apă din clasa lignosulfonaților sau superplastifianți din clasa condensatelor melaminformaldehidice sau naftalenformaldehidice sulfonate).

### 1.1.2. Lianți minerali

Întrucât lianții minerali - ciment portland și ciment aluminos constituenți ai betoanelor/ mortarelor și ai sistemelor liante de tip DSP sunt bine cunoscuți, în contextul lucrării se vor face doar unele considerații cu privire la aceștia.

#### 1.1.2.1. Cimentul Portland

Este liantul mineral cu cea mai largă întrebuințare datorită proprietăților sale chimice și fizico-mecanice deosebite. Se obține prin măcinarea fină, cu adaos de ghips, a clincherului rezultat prin arderea până la vitrificare a unui amestec natural, artificial sau mixt de calcar și argilă sau alte materii prime de compoziție similară.

Compoziția oxidică a clincherului de ciment portland variază între următoarele limite: CaO 60-67%, SiO<sub>2</sub> 19 - 24%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 - 7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 - 6%, MgO 4-5%, compuși alcalini și conținut redus de alți oxizi [2]. Pentru a se obține această compoziție materia primă trebuie să conțină 75 -80 % CaCO<sub>3</sub> și 20-25 % SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De obicei compoziția oxidică corespunzătoare clincherelor se realizează corectând amestecurile de calcar și argilă; se efectuează corecția de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cu cenușă de pirită sau zguri din metalurgia neferoasă), de SiO<sub>2</sub> (cu diatomit, tufuri) sau a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cu bauxită).

Compoziția mineralogică și structura clincherelor de ciment portland, chiar și atunci când au o compoziție oxidică foarte apropiată, pot fi cu totul diferite, în funcție de modul în care s-a efectuat arderea amestecului brut, de natura mineralogică a materiilor prime, de tratamentul termic la răcire al clincherului.

Caracteristicile chimico-structurale ale clincherelor determină comportarea la întărire a cimenturilor atât direct cât și indirect - prin realizarea unor parametrii

dispersionali satisfăcători în procesul de măcinare. De asemenea determină la o bună corelare cu dozajul de ghips - comportarea la solicitări mecanice care este esențială pentru cimenturile întărite.

Pentru obținerea unui ciment de calitate superioară este hotărâtoare asigurarea unei compoziții minerale corespunzătoare. Constituentul mineral activ în raport cu apa, purtător al unor rezistențe mecanice mari – atât inițiale cât și finale – este alitul.

Caracteristicile structural-texturale ale clincherelor, care influențează direct reactivitatea lor cu apa, țin îndeosebi de dimensiunea cristalelor de alit, de forma și resorbția suprafeței lor, de starea de defecte a mineralelor silicaticice.

Texturi fine, cu cristale de alit cât mai mici, de preferință sub 20...30 μm, crescute preferențial într-o singură direcție, favorizează activitatea clincherului.

Realizarea fazelor silicaticice într-o stare caracterizată prin creșterea concentrației de defecte, cu o instabilitate termodinamică crescută, este o consecință îndeosebi a desfășurării procesului de solidificare cu viteze mari, la neechilibru; într-o astfel de situație, alitul – ca și belitul de altfel, se află în stare de soluție solidă suprasaturată, stare mai înalt reactivă.

După 1995 s-au adoptat și în țara noastră standardele europene pentru metodele de încercare și condițiile tehnice de calitate ale cimenturilor. În tabelele 1.1, 1.2. și 1.3. sunt prezentate caracteristicile cimenturilor uzuale [3] fără adaosuri și cu adaosuri. Determinările experimentale din cadrul lucrării s-au efectuat cu aceste tipuri de ciment.

În anul 2002, standardele existente [3] au fost înlocuite cu versiunea română a textului în limba engleză a standardului european EN 197-1/ 2000[4]. În tabelele 1.4.,1.5. și 1.6. sunt prezentate caracteristicile acestor cimenturi:

Tabelul 1.1. Caracteristici chimice ale cimenturilor portland impuse de standarde

Nr. crt.	Caracteristica	Tip ciment	Clasa de rezistență	Cerințe [%]
1	Pierdere la calcinare	I și III/A	toate clasele	max.5,0
2.	Reziduu insolubil	I și III/A	toate clasele	
3.	Conținutul în sulfati	I	32,5; 32,5R ;42,5	max. 3,5
		II,IV/A	32,5; 52,5; 52,5R	
		V/A	Toate clasele	max. 4,0
		III/A	toate clasele	
	toate tipurile	42,5R; 52,5 ;52,5R		
4.	Conținut în Cl <sup>-</sup>	toate tipurile	toate clasele	max. 0,10
5.	Puzzolanicitate	IV/A	toate clasele	să satisfacă testul



Tabelul 1.2. Caracteristici fizico-mecanice impuse cimenturilor

Tip	Clasa	Rezistență la compresiune [N/mm <sup>2</sup> ]			Timpul inițial de priză (minim) [min]	Expansiune maxim [mm]
		Rezistență inițială		Rezistență standard		
		2 zile minim	7 zile minim	28 zile		
I	32,5	--	16	32,5 .....52,5	60	10
	32,5 R	10	--			
	42,5	10	--	42,5.....62,5		
	42,5R	20	--			
	52,5	20	--	52,5.....	45	
	52,5R	30	--			
II/A	32,5	-	16	32,5....52,5	60	10
	32,5R	10	-			
	42,5	10	-	42,5....62,5		
	42,5R	20	-			
	52,5	20	-	min. 52,5	45	
52,5R	30	-				
II/B	32,5	-	16	32,5....52,5	60	10
	32,5R	10	-			
	42,5	10	-	42,5....62,5		
	42,5R	20	-			
III/A	32,5	-	16	32,5...52,5	60	10
	32,5R	10	-			
IV/A	32,5	-	16	32,5....52,5	60	10
	32,5R	10	-			
	42,5	10	-	42,5...62,5		
V/A	32,5	-	16	32,5...52,5	60	10
	32,5R	10	-			

Parametrii dispersionali ai cimenturilor, reprezintă, de asemenea, factori esențiali de influențare a activității acestora, a cineticii de dezvoltare a structurilor de întărire. La rândul lor parametrii de dispersie ai cimenturilor în aceleași condiții de realizare a măcinării, se află în directă corelare cu caracteristicile chimico-structurale ale clincherelor. Suprafețe specifice mari, cu preponderența fracțiunilor fine în spectrul granulometric, determină o cinetică accelerată a interacției cimentului cu apa.

Tabelul 1.3. Sortimentele de ciment conform SR 388/1995 și SR 1500/1996 [3]

Tip	Denumire	Simbol	Compoziție nucleu(%)						Constit. suplim. minori	
			Clinker K	Zgura granulată de furnal, S	Puzzolana		Cenușa de termocentrală V	Calcar L		
					Naturala P	Industr. Q				
I	Ciment portland	I	95...100	-	-	-	-	-	-	
II	Ciment portland cu zgură	II / A-S	80...94	6...20	-	-	-	-	-	
		II / B-S	65...79	21...35	-	-	-	-	-	
	Ciment portland cu cenușă	II / A-V	80...94	-	-	-	6...20	-	-	
	Ciment portland cu puzzolană naturală	II / A-P	80...94	-	6...20	-	-	-	-	
		II / B-P	65...79	-	21...35	-	-	-	-	
	Ciment portland cu calcar	II / A-L	80...94	-	-	-	-	6...20	-	
		II / B-L	65...79	-	-	-	-	21...35	-	
	Ciment portland compozit	II/ A-M	80...94	←-----6.....20-----→						0...5
II/ B-M		65...79	←-----21.....35-----→							
III	Ciment de furnal	III/A	35...64	36...65	-	-	-	-	-	
IV	Ciment puzzolanic	IV / A	65...89	-	←-----11.....35-----→				-	
V	Ciment compozit	V / A	40...64	18...30	←-----18.....30-----→				-	

Nota 1. Pentru claritatea definiției sunt excluși sulfatul de calciu și aditivii. Prin cimentul final se înțelege nucleul plus sulfatul de calciu necesar și aditivii

Nota 2. Cimentul tip I și definițiile pentru componentele cuprinse în tabel sunt date în SR 388/1995, [3]

Tabelul 1.4. Cele 27 produse din familia cimenturilor uzuale conform STAS SR EN 197-1/2002 [4]

Tipuri principale	Notarea celor 27 de produse (tipuri de de cimenturi uzuale)		Compoziție (procente de masă)												
			Componente principale										Compo- nente auxiliar e minore		
			Clin- cher	Zgură de furnal	Silice ultra- fină	Puzzolana		Cenușă zburătoare		Șist calcinat	Calcar				
K	S	D <sup>d</sup>	Natu- rală P	Naturală Calcinată Q	Silicioasă V	Calcică W	T	I	II						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Ciment Portland cu zgură	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland cu silice ultrafină	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland cu puzzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland cu cenușă zburătoare	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland cu sist calcinat	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland cu calcar	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Ciment Portland compozit <sup>c</sup>	CEM II/A-M	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-M	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	CEM III	Ciment de furnal	CAM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Ciment Puzzolanic <sup>c</sup>	CEM IV/A	65-89	-	-	-	-	11-35	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	-	-	-	36-55	-	-	-	-	-	0-5	
CEM V	Ciment Compozit <sup>c</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	-	-	18-30	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	-	-	31-50	-	-	-	-	-	0-5	

a Valorile din tabel se refera la suma componentelor principale si auxiliare minore

b proportia de silice ultrafina este limitata la 10%

c In cimenturile Portland compozite CEM II/A-M si CEM II/B-M, in cimenturile puzzolanice CEM IV/A si CEM IV/B si in cimenturile compozite CEM V/A si Cem V/B componentele principale altele de cat clincheru trebuie sa fie declarate in denumirea cimentului ( pentru a se vedea capitolul \*)

Tabelul 1.5. – Condiții mecanice și fizice definite ca valori caracteristice

Clasa de rezistență	Rezistență la compresiune MPa				Timp inițial de priză (min)	Stabilitate (expansiune) (mm)
	Restentă inițială		Rezistentă standard			
	2 zile	7 zile	28 zile			
32,5 N	-	≥16	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10
32,5 R	≥10.0	-				
42,5 N	≥10.0	-	≥42,5	≤62,5	≥60	
42,5 R	≥20.0	-				
52,5 N	≥20.0	-	≥52,5	-	≥45	
52,5 R	≥30.0	-				

Tabelul 1.6. – Condiții chimice definite ca valori caracteristice

1	2	3	4	5
Caracteristica	Incercare de referință	Tip de ciment	Clasa de rezistență	condiții <sup>a</sup>
Pierdere la calcinare	EN 196-2	CEM I CEM III	Toate	≤5.0%
Reziduu insolubil	EN 196-2 <sup>b</sup>	CEM I CEM III	Toate	≤5.0%
Conținut de sulfați (sub formă de SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II <sup>c</sup> CEM IV CEM V	32.5 N 32.5 R 42.5 N	≤3.5%
			42.5 R 52.5 N 52.5 R	≤4.0%
		CEM III <sup>d</sup>	toate	
Conținut de cloruri	EN 196-21	toate <sup>e</sup>	toate	≤0.10%
Puzzolanicitate	EN 196-5	CEM IV	toate	Satisfacă încercarea

a Condițiile sunt date ca procente de masă din cimentul final.

b Determinarea reziduuului insolubil în acid clorhidric și carbonat de sodiu.

c Cimentul de tip CEM II/B-T poate să conțină până la 4.5% SO<sub>3</sub> pentru toate clasele de rezistență.

d Cimentul de tip CEM III/C poate să conțină până la 4.5% SO<sub>3</sub>

e Cimentul de tip CEM III poate să conțină mai mult de 0.10% cloruri, dar în acest caz conținutul maxim de cloruri trebuie să fie precizat pe ambalaj și/sau pe documentul de livrare.

F Pentru precomprimare cimenturile pot fi produse cu limite mai coborâte. În acest caz valoarea de 0.10% trebuie înlocuită cu acea valoare mai coborâtă, care trebuie precizată în documentul de livrare.

### 1.1.2.2. Cimentul aluminos

Cimenturile aluminoase își bazează proprietățile și întrebuințarea pe conținutul ridicat de aluminați – de calciu în particular.

Funcție de comportarea la întărire – care este condiționată de compoziția oxidică – în condiții de temperatură ridicată, cimenturile aluminoase calcice, pot fi grupate în două categorii: cimenturi obișnuite și refractare.

Cimenturile aluminoase calcice obișnuite au cea mai frecventă fabricație – urmare a accesibilității mai mari a materiilor prime și a tehnologiei de fabricație aferente.

Constituenții oxidici principali ai acestor cimenturi sunt  $\text{CaO}$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alături de care se află, în proporție notabilă,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ . Alți oxizi, cum sunt:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , nu depășesc – luați împreună, în medie 3,5...4%. Conținutul în  $\text{MgO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  trebuie strict limitat, întrucât influențează evident negativ proprietățile cimenturilor aluminoase din această categorie. Dioxidul de titan, până la 3,0 %, nu influențează calitatea cimentului.

Constituentul mineral fundamental al cimentului aluminos este aluminatul monocalcic ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) care se prezintă sub formă de cristale prismatice, incolore. Deoarece în cimenturile aluminoase aluminatul monocalcic este în proporție de cel puțin 40% prin structura sa imprimă și acestora o structură lamelară și fibroasă care uneori se observă și cu ochiul liber. Alți compuși mineralogici sunt:  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , dialuminatul monocalcic –  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , silicatul dicalcic  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , gehlenitul  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , soluții solide ferit aluminatice.

Dintre proprietățile care definesc capacitatea liantă a cimenturilor aluminoase, interesul principal îl prezintă rezistențele mecanice după întărire și timpul de priză la care se adaugă căldura de hidratare. Comportarea la temperaturi înalte în condiții de exploatare, este descrisă în primul rând de refractaritate și stabilitate termică. Funcție de mediul de serviciu al cimenturilor aluminoase întărite, stabilitatea chimică reprezintă de asemenea, o caracteristică importantă a acestora.

Rezistențele mecanice ale cimentului aluminos obișnuit cresc accentuat în primele trei zile de întărire, în funcție de compoziția lor mineralogică ( în aluminați în particular) . Aluminatul monocalcic dezvoltă mai mult de jumătate din rezistența sa finală, în primele 24 ore de întărire, în timp ce  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , dezvoltă aprox. 70...80% (rezistența lui finală fiind însă scăzută ), iar  $\text{CA}_2$  doar 10...20% (rezistența sa finală este însă comparabilă cu a CA).

Sub aspectul evoluției rezistențelor mecanice, cimentului aluminos / superaluminos îi sunt caracteristice scăderi, după perioade îndelungate de întărire, în corelare cu fenomenele de conversie a fazelor hidroaluminatice [5]. Dată fiind viteza mare de întărire care îi este caracteristică, cimentul aluminos este unul din

principalii lianți minerali utilizați la realizarea maselor de tip MDF. O cinetică intensă a interacțiilor liant mineral + apă poate atenua influența întârziătoare exercitată, în general, de polimer, cu consecințe favorabile asupra sistemului complex întărit.

Pentru cimentul aluminos nu există un standard de produs la nivel european. Până la apariția unui standard, care să fie adoptat de țările din Europa, se produc cimenturi aluminoase / superaluminoase cu caracteristici de calitate impuse de fiecare țară.

### 1.1.3. Agregate

Având în vedere că agregatul ocupă  $\frac{3}{4}$  din volumul total al betonului, este normal ca proprietățile lui să influențeze nu numai proprietățile de rezistență mecanică ale betonului dar și durabilitatea sa.

Proprietățile agregatelor care au influență asupra betoanelor sunt: forma și textura, distribuția granulometrică, greutatea specifică, conținutul în impurități dăunătoare, rezistența mecanică, porozitatea și absorbția de apă.

Din punct de vedere al formei agregatele pot fi: rotunde, neregulate, lamelare, aciculare, lamelar-aciculare. Raportul dintre granulele cu un anumit grad de rotunjire și cele colțuroase determină volumul de goluri al agregatului, ceea ce influențează direct consumul de ciment. Normele limitează conținutul în granule cu grad redus de sfericitate în speță cele aciculare și lamelare la max. 15%. Din punct de vedere al texturii este apreciată suprafața granulei și sunt preferate granulele cu suprafață rugoasă.

Compoziția granulometrică este reprezentată de repartitia procentuală a particulelor agregatului în raport cu dimensiunile. Repartitia granulelor agregatelor pe sorturi trebuie făcută astfel încât acestea să ocupe poziția reciprocă cea mai avantajoasă ca să rezulte un volum cât mai mic de goluri. Această așezare va duce la o compactitate maximă a betonului cu o cantitate minimă de liant (liantul trebuie astfel dozat încât să acopere suprafața granulelor agregatelor și să umple golurile dintre acestea).

Impuritățile dăunătoare din agregat pot fi:

- de natură organică - sunt produși rezultați din descompunerea substanțelor vegetale în special tananți, substanțe humice sau nămol de natură organică. Acestea influențează negativ procesul de hidratare al cimentului;
- de natură argiloasă - pot forma la suprafața granulelor pelicule sub formă de praf care împiedică aderența pastei de ciment. Se limitează la maxim 2% pentru agregatul fin și 0,5 % pentru agregatul mare;
- săruri solubile - sunt constituite în general din sulfati și cloruri care : influențează negativ procesul de priză al cimentului, măresc higroscopicitatea betoanelor, duc la apariția de eflorescențe iar în



cantități mai mari sulfații determină distrugerea betonului iar clorurile corodarea armăturii.

Agregatele nu trebuie contaminate cu alte materiale în timpul transportului sau depozitarii. Depozitarea agregatelor trebuie făcută pe platforme betonate având pante și rigole de evacuare a apelor. Pentru depozitarea separată a diferitelor sorturi se vor crea compartimente cu înălțime corespunzătoare pentru evitarea amestecării cu alte sorturi. Compartimentele se vor marca cu tipul de sort depozitat. Nu se admite depozitarea direct pe pământ sau pe platforme balastate.

#### 1.1.4. Aditivi

Sunt produse chimice care se adaugă în beton în cantități mai mici sau egale cu 5% substanță uscată față de masa cimentului în scopul îmbunătățirii/modificării proprietăților betonului în stare proaspătă și/sau întărită.

Aditivii trebuie să îndeplinească cerințele din reglementările specifice sau agrementele tehnice în vigoare.

Aditivii se clasifică în funcție de acțiunea lor asupra betonului care, de multe ori, este destul de complexă. Clasificarea după ASTM 494-92 este următoarea:

- tip A - aditivi reducători de apă;
- tip B - aditivi întârziatori;
- tip C - aditivi acceleratori;
- tip D - aditivi reducători de apă și întârziatori;
- tip E - aditivi reducători de apă și acceleratori;
- tip F - aditivi reducători de apă, foarte eficienți, denumiți și superplastifianți;
- tip G - aditivi reducători de apă, foarte eficienți și întârziatori, denumiți și superplastifianți și întârziatori.

În practică, aditivii sunt comercializați ca produse brevetate, iar prezentarea de reclamă a lor pretinde uneori multiple și variate avantaje. Unele avantaje se manifestă însă numai indirect, ca o consecință a unor circumstanțe particulare. Din această cauză este foarte important ca, înainte de utilizarea lor, să se înțeleagă corect efectul specific al aditivilor. Mai mult, ASTM C 494-92 precizează că efectul specific poate varia în funcție de proprietățile și proporția celorlalți componenți din amestecul de beton.

Aditivii pot fi utilizați în stare solidă sau lichidă. Starea lichidă este mai des folosită pentru că un lichid poate fi mai repede uniform dispersat în timpul amestecării betonului. Se folosesc dozatoare volumetrice calibrate corespunzător, aditivul fiind introdus în apa de amestecare, sau sub o formă diluată, simultan cu apa de amestecare, de regulă cu cantitatea finală de apă adăugată. Adăugarea superplastifianților în amestecul proaspăt de beton se face conform unor metode speciale.

Proporția diferiților aditivi, de regulă exprimată în procente față de cimentul din amestec, este recomandată de producător, dar de multe ori trebuie modificată în funcție de condițiile concrete de la fața locului.

Cel mai uzual *aditiv accelerator* folosit timp de câteva decenii, a fost clorura de calciu. Azotitul de calciu și azotatul de calciu sunt acceleratori posibili, primul având și un efect de inhibitor de coroziune a armăturii. Formiatul de calciu și formiatul de sodiu pot fi, de asemenea utilizați deși ultimul aduce sodiu în amestec, care influențează negativ hidratarea și are o reactivitate potențială față de unele agregate. Trietanolamina este un posibil accelerator, dar efectul său este puternic influențat de variații în proporția adăugată ca și în compoziția cimentului [6]. Din această cauză, trietanolamina nu se folosește decât pentru a compensa efectul întârziator al unor aditivi reducători de apă.

Acțiune *întârziatoare*, exercită zahărul, derivații de hidrocarburi, sărurile de zinc solubile, borații solubili și încă alte câteva săruri [7]. Metanolul are de asemenea efect întârziator [8].

Aditivii *reducători de apă* pot fi folosiți și în cazul betoanelor pompate sau a celor puse în operă printr-o tremie (la betonarea sub apă).

Cele două grupe principale de aditivi tip D cuprind:

- 1) acizi lignosulfonici și sărurile lor;
- 2) acizi carboxilici hidroxilați și sărurile lor.

Derivații acestora nu acționează ca întârziatori și pot avea chiar efect accelerator [9].

Principalii componenți activi ai acestor aditivi sunt substanțe tensioactive. Asemenea substanțe se concentrează la interfața a două faze nemiscibile, modificând forțele care acționează la acest nivel.

*Superplastifianții* sunt definiți de ASTM C 494-92 ca “reducători de apă de ordin superior” și sunt considerați aditivi de tip F, iar dacă au și efect întârziator aparțin tipului G.

Există patru categorii principale de superplastifianți: condensate melaminform-aldehidice sulfonate, condensate naftalenformaldehidice sulfonate, lignosulfonați modificați și alții, cum sunt esteri ai acidului sulfonic sau esteri de carbohidrați.

În afara de aditivii menționați există și unii aditivi speciali, cum sunt aditivii cu efect de dezaerare, cu acțiune antibacteriană sau aditivii impermeabilizanți față de apă.

### 1.1.5. Adaosuri hidraulice

Prin adaosuri hidraulice (puzzolanice) se înțeleg acele materiale silicioase care nu prezintă prin ele înșile proprietăți de priză, dar conțin constituenți (silice în formă reactivă) care, la temperatura ordinară, se pot combina cu  $\text{Ca(OH)}_2$  în prezența apei pentru a forma compuși cu solubilitate mică și proprietăți de întărire.



În general, materialele puzzolanice pot fi de origine naturală sau artificială. Dintre puzzolanele artificiale o importanță deosebită o prezintă cenușa zburătoare (de termocentrală), care va fi tratată într-un alt capitol. De asemenea există și un alt material silicea ultrafină care, formal, este o puzzolană artificială, dar ale cărei proprietăți o plasează într-o clasă aparte.

Materialele puzzolanice naturale cele mai răspândite sunt: cenușa vulcanică – puzzolana originală – piatra ponce, șisturi de opal și parțial transformate în calcedonie, diatomitele și argila calcinată. Standardul american ASTM C 618-94a descrie aceste materiale ca făcând parte din clasa N.

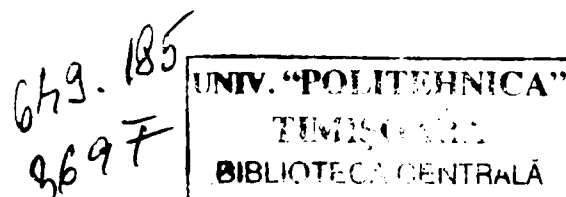
Unele puzzolane naturale pot pune probleme prin anumite caracteristici fizice ale lor; de exemplu diatomitele necesită o cantitate mai mare de apă de amestecare datorită caracterului poros al granulelor angulare. Pentru anumite puzzolane naturale, calcinarea la temperaturi de 550-1100 °C, în funcție de natura materialului, determină o îmbunătățire a reactivității [10].

Puzzolanicitatea nu este încă pe deplin înțeleasă; se cunoaște că suprafața specifică și compoziția chimică joacă un rol important dar, problema este mai complexă deoarece acești factori sunt intercorelați. S-a sugerat că, pe lângă reacția cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , puzzolanele reacționează de asemenea cu  $\text{C}_3\text{A}$  sau cu produșii săi de hidratare [11]. O imagine complexă a puzzolanicității a fost prezentată de Massazza și Costa [12].

#### 1.1.5.1. Silicea ultrafină (SUF)

Silicea ultrafină constituie un material liant de dată recentă. Ea a fost considerată inițial ca o puzzolană. Totuși, acțiunea ei în beton nu este numai ca o puzzolană foarte reactivă ci presupune și efecte benefice sub alte aspecte. Trebuie adăugat și faptul că silicea ultrafină este foarte scumpă.

Silicea ultrafină este denumită și microsilice sau silice condensată, dar termenul de “silice ultrafină” a devenit general acceptat (“silice fume” – în limba engleză). Ea este un subprodus al industriei producătoare de siliciu sau aliaje de ferosiliciu, din cuarț de mare puritate și cărbune, obținut în cuptoare cu arc electric. Silicea în stare vitroasă este înalt reactivă, particulele sale foarte fine reacționând rapid cu hidroxidul de calciu produs prin hidratarea cimentului Portland. Particulele foarte fine ale silicei ultrafine pot ocupa spațiile dintre particulele de ciment contribuind la o împachetare mai bună a acestora. Când cuptorul are un sistem eficient de recuperare a căldurii, cea mai mare parte din cărbune se arde, așa că silicea ultrafină care rezultă nu conține carbon și este de culoare deschisă. La cuptoarele lipsite de un sistem de recuperare a căldurii, în silice intră o anumită cantitate de cărbune și aceasta determină uneori, o culoare închisă a ei.



## Obținerea și caracteristicile fizico-chimice ale silicei ultrafine

Obținerea silicei ultrafine se prezintă schematic în figura 1.2. [13]. În aceeași figură se prezintă, de asemenea reacțiile chimice care au loc în cuptor și conduc la formarea silicei ultrafine.

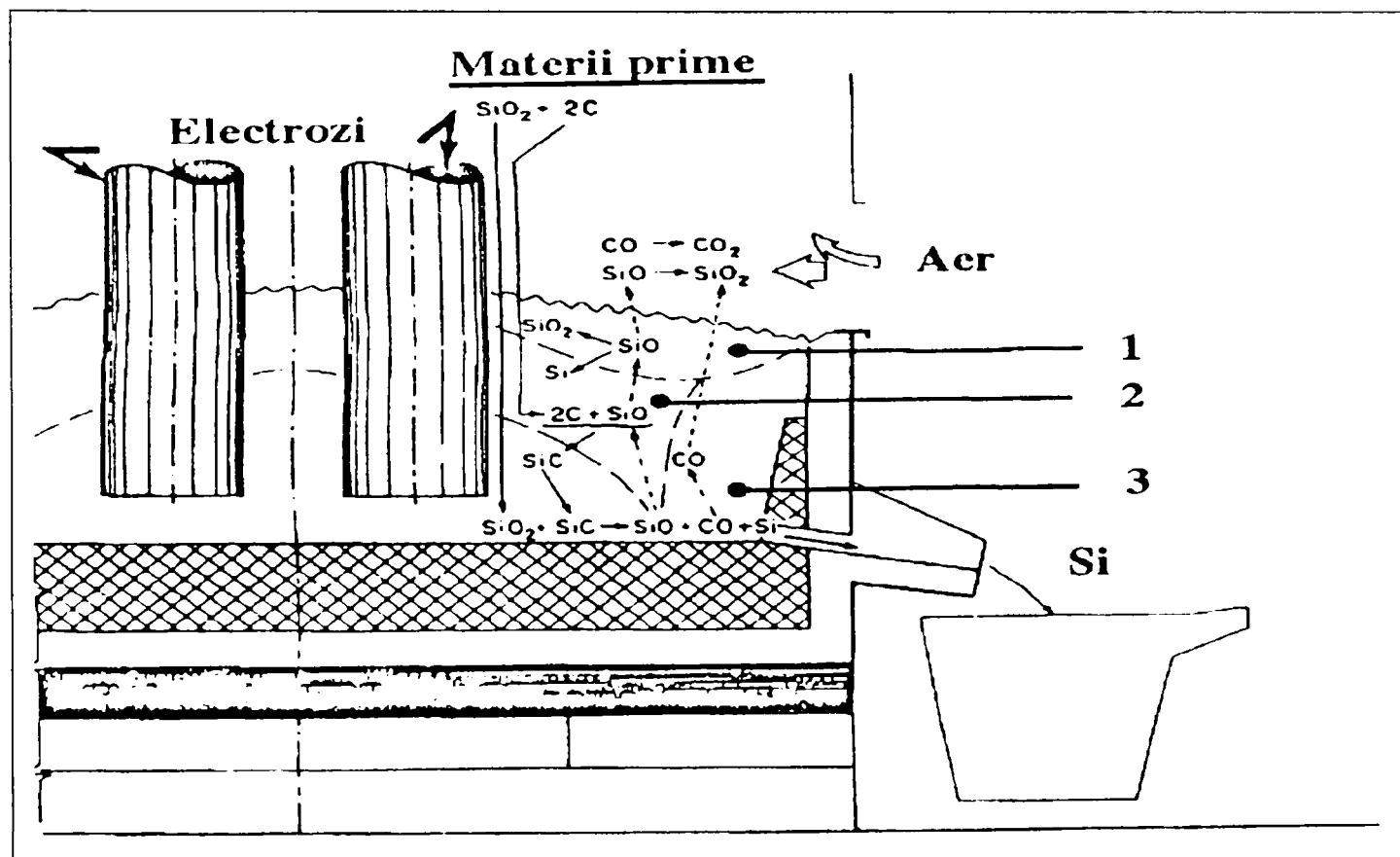


Figura 1.2. Schema procesului de obținere a siliciului în cuptor cu arc electric, din care rezultă ca subprodus silicea ultrafină [13]. 1-zona de condensare a  $\text{SiO}$ ; 2-zona de formare a carbunii; 3- zona de formare a siliciului metalic.

Metalul sau aliajul se produc prin reducerea unui amestec de cuarț, cărbune, minereuri (cu fier, crom, magneziu) și bucăți de lemn.

Monoxidul de siliciu, conținut în gazul de furnal, în contact cu oxigenul din atmosferă se transformă în  $\text{SiO}_2$ . Dioxidul de siliciu gazos condensează în urma răcirii rapide și se transformă în granule de dimensiuni submicronice constituind silicea ultrafină, care este colectată în electrofiltrele instalației.

Compoziția chimică a silicei ultrafine [13,14] depinde de:

- tipul de feroaliaj care se obține în procesul tehnologic;
- constituenții șarjei (nisip cuarțos, cuarțit, cărbune și eventualele minereuri, bucăți de lemn);
- tipul de cuptor folosit (cu/fără schimbător de căldură).

În tabelul 1.7. se dau compozițiile oxidice ale câtorva tipuri de silice ultrafină, rezultată din diverse producții de silico-aliaje, precum și compoziția oxidică a unei silice obținute la Tulcea (T).

Tabelul 1.7. Compoziția oxidică a nouă tipuri de silice ultrafină, rezultate din diverse procese tehnologice [14].

Aliaj Comp. oxidică	Fe-Si 90%	Fe-Si 75%	Fe-Si 50% alba	FeSi 50%	FeCrSi	CaSi	SiMn	Si	Si (T)
SiO <sub>2</sub>	90-96	86-90	90	84,1	83	53,7	19	94-98	87-91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-0,8	0,3-0,5	2,9	8,0	1,0	0,7	0,7	0,02-0,015	1,7-2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-0,3	0,2-1,7	1,0	0,8	2,5	0,9	5,5	0,1-0,4	0,5-1,0
CaO	0,1-0,5	0,2-0,5	0,1	1,0	0,8	23,2	12,2	0,1-0,3	0,6-0,8
MgO	0,5-1,5	1,0-3,5	0,2	0,8	7,0	3,3	2,4	0,2-0,9	0,8-2,2
Na <sub>2</sub> O	0,2-0,7	0,3-1,8	0,9	-	1,0	0,6	1,1	0,1-0,4	0,9
K <sub>2</sub> O	0,4-0,8	0,5-5,0	1,3	-	1,8	2,4	8,7	0,2-0,15	0,9
C	0,5-1,4	0,8-2,3	0,6	1,8	1,6	3,4	3,7	0,2-1,3	1,3-2
S	0,1-0,5	0,2-0,5	0,1	-	-	-	-	0,1-0,3	-
MnO	0,1-0,2	0-0,2	-	-	0,2	-	2,85	0,1	-
P.C.	0,7-2,5	2,0-4,0	-	3,9	2,2	7,9	7,5	0,8-1,5	1,4-3,2

După cum se poate observa din datele tabelului, compoziția oxidică a siliceii ultrafine, rezultată în procesul de obținere a diverselor silicoaliaje, prezintă unele variații în funcție de tipul de aliaj obținut. În majoritatea cazurilor, proporția de dioxid de siliciu este mai mare de 80%. Apar însă, două excepții – silicea rezultată în procesul de obținere a CaSi (SiO<sub>2</sub>=53,7%) și respectiv, SiMn (SiO<sub>2</sub>=19%). Proporția mică de SiO<sub>2</sub>, în aceste două cazuri, face ca aceste două sortimente să prezinte unele particularități din punct de vedere al activității hidraulice (puzzolanicității).

Proporțiile de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, alcalii și S sunt în general sub 2% (excepție făcând din nou sortimentele rezultate din producția de CaSi și SiMn). Conținutul de carbon (foarte fin divizat) este în general sub 2% [13]. Carbonul provine în principal, din praful de cărbune, rămas netransformat în urma arderii, precum și din arderea bucăților de lemn (componente ale șarjei) care se introduc pentru accelerarea reacțiilor chimice ce au loc în zona de ardere [13].

Deci, din punct de vedere chimic, silicea ultrafină este caracterizată, în general printr-o proporție mare de SiO<sub>2</sub> și un conținut redus de carbon și alcalii. Ea are un caracter preponderent vitros, faza vitroasă fiind similară din punct de vedere

structural cu sticla de silice (cuart) și constând din grupări silicat cu un grad mare de policondensare.

Din punct de vedere dispersional, silicea ultrafină se caracterizează printr-o finețe foarte avansată a particulelor componente – dimensiuni medii ale acestora, de 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  figura 1.3.[15] și suprafețe specifice (BET) variind între 13-23  $\text{m}^2/\text{g}$ .

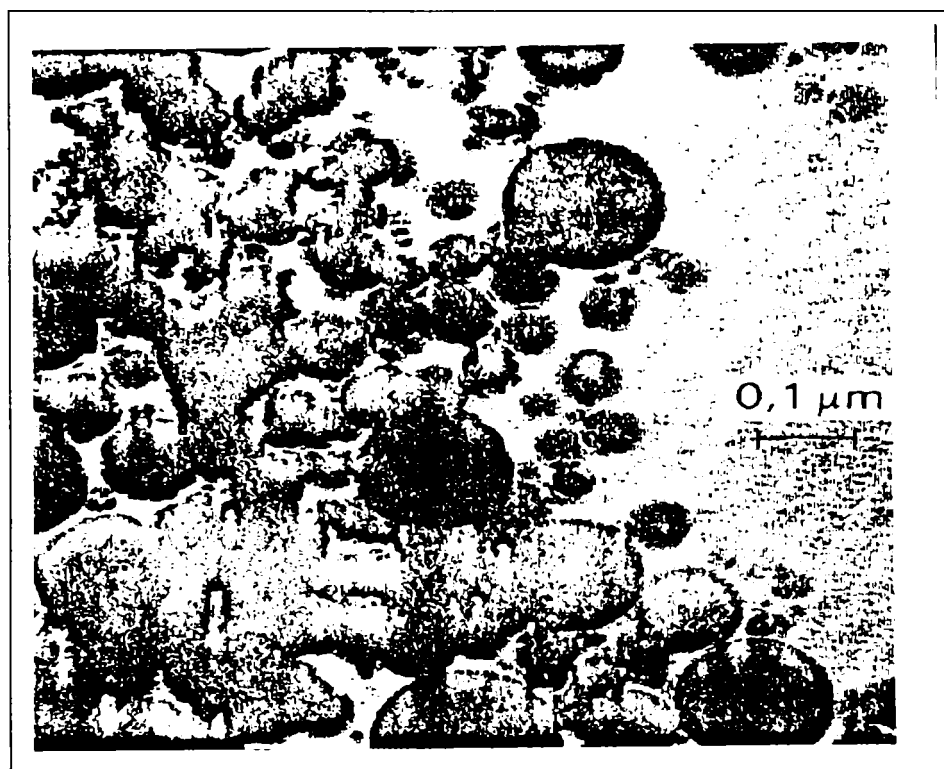


Figura 1.3. Granule de silice ultrafină

Distribuția granulometrică este influențată de originea silicei ultrafine - procesul tehnologic în urma căruia rezultă și de tipul de aliaj care se produce în cuptor [13]. Silicea ultrafină care se colectează din filtrele cuptorului, conține alături de microsferizolate, frecvente aglomerări de microsferizolate [16].

Finețea deosebit de mare a silicei ultrafine este unul dintre factorii care imprimă acestui material o reactivitate foarte mare față de hidroxidul de calciu, deci o activitate hidraulică foarte bună în sisteme liante, la care contribuie, de asemenea starea sa vitroasă.

Datorită suprafeței specifice foarte mari a silicei ultrafine, cimenturile cu un asemenea adaos necesită, pentru prelucrarea lor în mortare și betoane, adăugarea unei cantități mari de apă sau folosirea de plastifianți. De asemenea, finețea foarte mare a silicei ultrafine (comparativ cu a cimentului portland) pune o serie de probleme în cazul transportului și folosirii ei în diverse procese tehnologice. Din această cauză, un mod uzual de livrare a silicei ultrafine este sub formă de paletă sau praf densificat.

Densitatea silicei ultrafine este apropiată valoric de cea a silicei vitroase și diferă de la un aliaj la altul, fapt ilustrat și de datele prezentate în tabelul 1.8. [13].

Tabelul 1.8. Densitatea unor sortimente de silice ultrafină, provenite din procesul de producție a unor silicoaliaje [13]

Sortimentul de silice ultrafină	Si	Fe-Si 75%	Fe-Si 50%	FeCrSi	CaSi	SiMn
Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	2,3	2,21	2,30	2,42	2,55	3,13

Culoarea silicei ultrafine variază de la alb la gri închis, conținutul de carbon și într-o proporție mai mică cel de fier, fiind direct responsabile de culoarea ei.

Conform informațiilor din literatură [15], în contact cu o soluție saturată de Ca(OH)<sub>2</sub>, silicea ultrafină se dizolvă rapid, în aproximativ 30 minute; în decurs de 7 zile ea reacționând practic integral cu Ca(OH)<sub>2</sub>, cu formare de hidrosilicați de calciu slab bazici.

### **Efectul determinat de prezența silicei ultrafine asupra proprietăților compozitelor liante de tip DSP**

Prezența silicei ultrafine în sistemele liante complexe și compozite derivând din acestea, determină o serie de efecte fizice și chimice, cu consecințe asupra evoluției proceselor de întărire și a proprietăților.

Fizic silicea ultrafină, constituită din microparticule sferice acționează prin așa - numitul „efect filler”, contribuind la asigurarea unui grad de umplere avansat a spațiilor dintre granulele de ciment și granulele de agregat fin (care la rândul lor umplu spațiile dintre granulele de agregat grosier).

Influența silicei ultrafine asupra comportării sistemelor liante în care apare ca un constituent, este determinată preponderent de participarea ei în procese chimice cu Ca(OH)<sub>2</sub>, procese care decurg mai intens decât în cazul altor materiale hidraulic active, urmare a suprafeței sale specifice foarte mari și conținutului ridicat de SiO<sub>2</sub> vitros, reactiv. Consumarea hidroxidului de calciu prin reacția (puzzolanică) cu SiO<sub>2</sub> din silicea ultrafină, cu formare de hidrosilicați, are un efect benefic asupra rezistenței la atac chimic a pietrei de ciment din beton. De asemenea, formarea unor cantități mai mari de hidrosilicați asigură o creștere a compactității pietrei de ciment, prin mărirea raportului gel/spațiu, cu consecințe favorabile asupra rezistențelor mecanice. Pe măsura avansării proceselor care asigură întărirea, formațiunile hidrosilicaticice gelice evoluează spre structuri de coagulare - cristalizare și cristalizare - policondensare, în corelație cu caracteristicile compoziționale și condițiile de întărire. Bazicitatea mai mică a hidrosilicaților de calciu rezultați din reacția puzzolanică favorizează fenomenul de



policondensare, cu consecințe benefice asupra rezistențelor mecanice ale compozitelor liante întărite după perioade mai îndelungate de timp.

Efectele determinate de silicea ultrafină în sisteme liante complexe se concretizează în proprietățile materialelor compozite de tip DSP, care le-au impus pe acestea ca materiale performante.

#### **a. Lucrabilitatea maselor liante compozite neântărite, ce conțin silice ultrafină**

Prezența în betonul (mortarul) proaspăt a silicei ultrafine, caracterizată printr-o finețe foarte avansată, conduce, în condițiile unui anumit raport apă/liant, la o creștere a consistenței amestecului, cu efecte negative asupra lucrabilității. Pentru diminuarea acestui efect negativ, există două posibilități de acțiune:

- creșterea raportului apă/liant, până la asigurarea unei bune lucrabilități, cu efecte negative însă, asupra rezistențelor mecanice a betonului (mortarului) întărit;
- introducerea unui (super)plastifiant, cu îmbunătățirea lucrabilității sistemului, în condițiile menținerii constante a raportului apă/liant: în acest caz dispăre efectul negativ exercitat asupra rezistențelor mecanice, de creșterea cantității de apă. Cele mai bune rezultate se obțin la introducerea combinată de reducători de apă (de tipul lignosulfonaților) și de superplastifianți (de tipul condensatelor melamin sau naftalen-formaldehidice sulfonate).

În figura 1.4. este prezentat (pentru concretizare) efectul unui superplastifiant NFS asupra proprietăților de curgere ale unor paste de ciment portland cu proporții diferite de silice ultrafină [17].

Diagrama sugerează faptul că proporția de aditiv necesară obținerii unei fluidități maxim posibilă (valoarea minimă a timpului de curgere) este cu atât mai mare cu cât proporția de silice ultrafină este mai mare. Aceasta reprezintă un indiciu că efectul de dispersie, care asigură mobilitatea mai mare a particulelor, se datorează adsorbției superplastifiantului pe suprafața particulelor solide, inclusiv de silice ultrafină, din sistemul dispers. În consecință, efectul pozitiv al superplastifiantului asupra fluidității pastei (la menținerea raportului apă/liant constant) va fi dependent de proporția de silice ultrafină din compoziția liantului mixt. Acest lucru este deosebit de important deoarece permite o corelare atentă a raportului apă/liant cu dozajul de superplastifiant, pentru realizarea unor amestecuri în care, după întărire, se asigură o densitate de împachetare foarte mare (fracția de goluri este foarte mică).

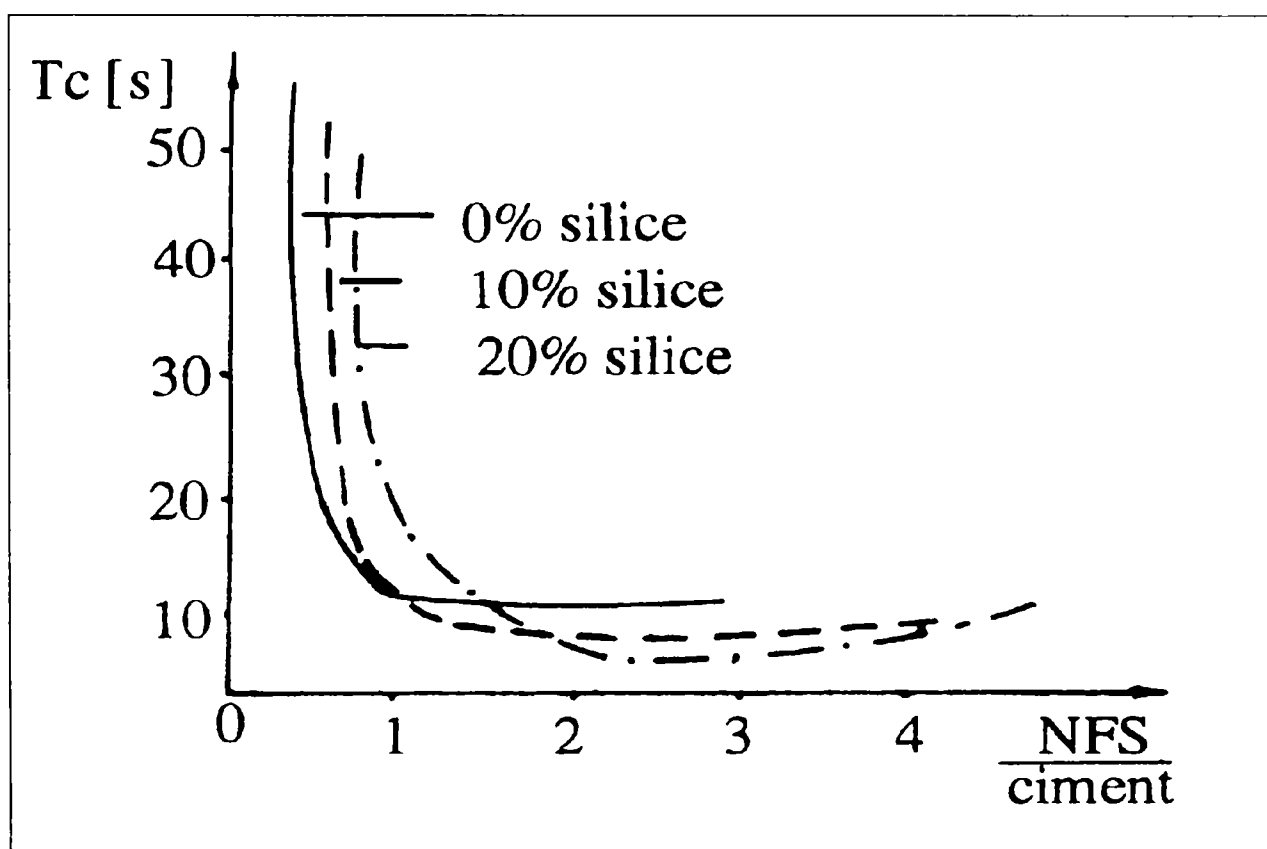


Figura 1.4. Timpul de curgere ( $T_c$ ) pentru paste cu diverse proporții de silice în funcție de proporția de superplastifiant de tip naftalensulfonat

#### b. Permeabilitatea betoanelor (mortarelor) întărite pe bază de lianți micști cu silice ultrafină

Permeabilitatea este proprietatea betoanelor (mortarelor) întărite, care influențează hotărâtor comportarea mecanică și durabilitatea acestora. Valori mici ale permeabilității imprimă betoanelor (mortarelor), pe lângă rezistențe mecanice superioare, rezistențe mari la acțiunea agenților corozivi și rezistențe bune la gelivitate.

În condițiile punerii în operă corecte (omogenizarea corespunzătoare a componentilor betonului, evitarea oricărei segregări în timpul manipulării și turnării, compactarea corectă a elementului de beton), permeabilitatea betonului este, în principal, dată de permeabilitatea matricei liante, în particular de volumul de pori deschiși, pori capilari și microfisuri din piatra de ciment. Porii închiși și mai ales porii gelici, cu dimensiuni sub 100-150 Å, nu influențează semnificativ permeabilitatea pietrei de ciment.

Porozitatea pietrei de ciment este o caracteristică evolutivă, ea scade odată cu avansarea proceselor de hidratare – hidroliză datorită umplerii progresive a porilor cu hidrocompuși. Acest lucru este valabil doar pentru porii capilari și, într-o oarecare măsură, pentru microfisuri. Porii sferici, formați prin înglobare de aer la prepararea betonului, sunt prea mari pentru a putea fi umpluți cu produși de

hidratare, astfel încât micșorarea în timp a dimensiunilor lor este puțin semnificativă.

Prezența silicei ultrafine în cimentul compozit, preparat cu un astfel de liant, se manifestă în sensul diminuării permeabilității betonului întărit, deci al creșterii impermeabilității, prin două efecte de reducere a porozității:

- formarea unei cantități crescute de hidrosilicați, chiar dacă aceasta implică o creștere a ponderii porilor mici (sub 150 Å), închiși (de gel), în volumul total de pori, comparativ cu piatra de ciment portland etalon – tabelul 1.9. [18];
- „efectul filler”, de umplere a spațiilor dintre granulele de agregat și granulele de ciment, respectiv hidrocompuși, cu reducerea implicită a porozității zonei de interfață agregat – matrice liantă.

Tabelul 1.9. Proporția de pori de diferite dimensiuni din paste de ciment portland cu proporții de 0; 5; 10% silice ultrafină, întărite diverse intervale de timp [18]

Timp de întărire [zile]	Ciment portland		Ciment portland + 5% silice ultrafină		Ciment portland + 10% silice ultrafină	
	Proporția de pori (%) cu raza [nm]:					
	3,75-7,5	7,5-15,0	3,75-7,5	7,5-15,5	3,75-7,5	7,5-15,0
1	11	19	11	19	11	22
3	12	22	14	26	14	27
7	15	33	17	34	17	37
50	17	40	20	46	27	58
250	10	38	19	44	25	56

Zona de interfață (tranziție) agregat – matrice liantă este modificată și sub aspect compozițional [19]. În absența silicei ultrafine, ea este constituită preponderent din cristale de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , porozitatea mai mare din această zonă și mobilitatea mai mare a ionilor  $\text{Ca}^{2+}$ , comparativ cu ionii  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  favorizând cristalizarea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , în defavoarea formării de hidrosilicați. Prin urmare, textura zonei de tranziție este mai afânată comparativ cu restul matricei liante. În prezența silicei ultrafine, zona de tranziție conține cantități importante de hidrosilicați de calciu slab bazici, gelici, rezultați prin interacția puzzolanică dintre silicea ultrafină și  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Aceștia aderă la suprafața granulei de agregat, inclusiv prin fenomene de epitaxie, contribuind la consolidarea și densificarea zonei de tranziție.

În tabelul 1.10. sunt prezentate date privind variația porozității totale, a diametrului mediu al porilor și permeabilității, pentru betoane pe bază de ciment portland (CP), respectiv ciment portland cu 10% silice ultrafină (10S), în funcție de valoarea raportului apă/ciment [20]. Se constată atenuarea progresivă a efectului de densificare determinat de silicea ultrafină, odată cu creșterea raportului apă/ciment.



Tabelul 1.10. Variația porozității totale, diametrului mediu al porilor și permeabilității pentru betoane pe bază de ciment portland și pe bază de ciment portland cu 10% silice ultrafină [15].

Raport apă/liant	Liant	Proprietăți		
		Porozitatea totală (%)	Diametrul mediu al porilor (mm)	Permeabilitatea (m/s) $\times 10^{-13}$
0,35	CP	12,96	0,026	<1
	10S	10,20	0,020	<1
0,42	CP	19,34	0,031	2
	10S	11,33	0,020	<1
0,50	CP	16,16	0,033	40
	10S	16,19	0,026	35
0,60	CP	16,83	0,040	90
	10S	18,97	0,034	80

### c. Rezistența la gelivitate a maselor de tip DSP

Rezistența la gelivitate a betonului este influențată în mod hotărâtor de porozitatea și distribuția porilor, precum și de gradul de saturare cu apă al acestuia. Betoanele preparate cu o cantitate mică de apă, care conțin pori mici, închiși, relativ uniformi ca mărime și formă, se comportă bine la solicitări de îngheț-dezghet.

În literatura de specialitate, se subliniază rezistența la gelivitate mai bună a betoanelor care conțin un adaos hidraulic activ – în general, silice ultrafină – în special, comparativ cu betoanele pe bază de ciment portland [21,22]. Îmbunătățirea rezistenței la gelivitate în cazul betoanelor realizate cu astfel de lianți micști, este explicată prin realizarea unor valori adecvate pentru „parametrii golurilor de aer” (considerați de autori prin așa-numitul factor spațial) din betoane ( tabelul 1.11.).

Factorul spațial L, de distanță între golurile de aer, este definit în standardul ASTM 457, ca reprezentând jumătate din distanța medie dintre pereții a doi pori de aer din matricea întărită. Cu cât această distanță este mai mică, relaxarea tensiunilor determinate de înghețarea apei libere, se face mai ușor.

Datele tabelului relevă o diminuare a factorului spațial în condițiile prezenței siliceii ultrafine și corelată cu aceasta, o comportare mai bună la solicitarea de îngheț-dezghet, apreciată prin schimbarea de greutate după 300 de cicluri

Diminuarea factorului spațial pentru mortare cu conținut de silice ultrafină este explicabilă, avându-se în vedere efectul fizic – dispersant, exercitat de silicea ultrafină și participarea ei la procesele de interacție cu formare de hidrocompuzi [22].

Tabelul 1.11. Corelația rezistenței la îngheț-dezghet (apreciată prin modificarea masei după 300 cicluri) cu caracteristicile compoziționale și structurale ale unor betoane pe bază de ciment portland cu silice ultrafină [21].

Apă Cim+silice	Silice ultrafină în beton [%]	Conținut de superplastifiant [l/m <sup>3</sup> ]	Conținut de aer [%]	Factorul spațial L [mm]	Modificarea de masă după 300 de cicluri [%]
0,45	0	1,8	5,6	182	-0,8
0,45	8	3,3	8,4	101	-0,2
0,50	0	2,3	7,5	145	-0,8
0,50	8	2,3	7,3	115	-0,4
0,60	0	1,8	8,9	140	-3,8
0,60	8	1,5	7,6	108	-2,2

În consecință, se poate aprecia că betoanele pe bază de ciment portland cu silice ultrafină pot atinge valori mari ale rezistenței la gelivitate, atunci când se realizează o distribuție optimă a porilor în matricea întărită. Din această cauză, la prepararea mortarelor și betoanelor cu silice ultrafină, cu bune rezistențe la gelivitate, este oportună utilizarea și a unor antrenori de aer. Aceștia, pe lângă efectul plastifiant exercitat, contribuie și la crearea unei anumite structuri (cu goluri mici și uniform distribuite), favorabilă din punct de vedere al rezistențelor la gelivitate.

#### d. Rezistența la coroziune a maselor DSP întărite

Durabilitatea betonului este afectată în condiții de expunere în contact cu medii corozive, care acționează asupra matricei liante, chimic și/sau fizic, intensitatea proceselor de coroziune fiind influențată important de compactitatea și compoziția pietrei de ciment.

Unele dintre cele mai frecvente fenomene de coroziune ale betonului, le constituie cele exercitate de ape cu conținut de cloruri și sulfatați.

Byfords [23] studiind comportarea la coroziune a unor compozite pe bază de ciment portland cu 10-20% silice ultrafină, apreciază coroziunea chimică prin două mărimi: timpul după care se produce atacul chimic și viteza cu care se produce atacul, acestea fiind direct dependente de viteza de transport, în beton, a soluțiilor corozive, transport care se poate realiza în două moduri: prin difuzie și prin fenomene capilare.

Datele prezentate în tabelul 1.12. evidențiază valori mai mici ale vitezei de difuzie a clorurilor pentru rapoarte apă/ciment mai mici (așa cum era de așteptat) și diminuarea accentuată a acestora cu creșterea proporției de silice ultrafină din compoziția cimentului.

Tabelul 1.12. Difuzivitatea ionului Cl<sup>-</sup> în paste întărite de ciment portland și ciment portland cu 10-20% silice ultrafină, preparate cu diverse rapoarte apă/liant [23].

Liant apă/ciment (a/c)	Difuzivitatea Cl <sup>-</sup> [cm <sup>2</sup> /s]x10 <sup>-9</sup>			
	0,4	0,5	0,6	0,7
CP	18	68	187	-
CP+10%S	18	24	99	-
CP+20%S	3,2	5,9	31	63

Notații tabel: CP=ciment portland; S=silice ultrafină.

Datele conținute în lucrările [20,24] cu privire la efectul unor adaosuri variabile de silice ultrafină, utilizate la prepararea unor lianți micști pe bază de ciment portland, asupra difuziei ionilor Cl<sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> în betoane evidențiază următoarele efecte:

- creșterea vitezei de pătrundere prin difuzie, pentru ambele specii anionice, odată cu creșterea raportului apă/liant;
- micșorarea acesteia când în soluție există alături de ionii de clor și ioni de sulfat;
- scăderea vitezei de penetrare (la aproximativ 50%) pentru betoanele cu silice ultrafină comparativ cu betonul pe bază de ciment portland.

Viteza de difuzie crește cu timpul de expunere la atacul apelor agresive datorită deteriorării progresive a structurii compacte a betonului (figura 1.5). Trebuie menționat că fenomenele de coroziune devin sesizabile numai la depășirea unei anumite concentrații critice a ionilor agresivi în apele mineralizate, respectiv în soluția intergranulară a pietrei de ciment [24].

Rezistența mai bună la atacul chimic, exercitat de soluțiile de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a betoanelor pe bază de ciment portland cu silice ultrafină, este explicată de autorii lucrării [24] prin reducerea permeabilității și cantității de hidroxid de calciu liber din beton, odată cu creșterea cantității de silice ultrafină, reacția puzzolanică dintre silicea ultrafină și Ca(OH)<sub>2</sub> determinând o diminuare a proporției acestui component în piatra de ciment, în care el este mai vulnerabil la atacul chimic.

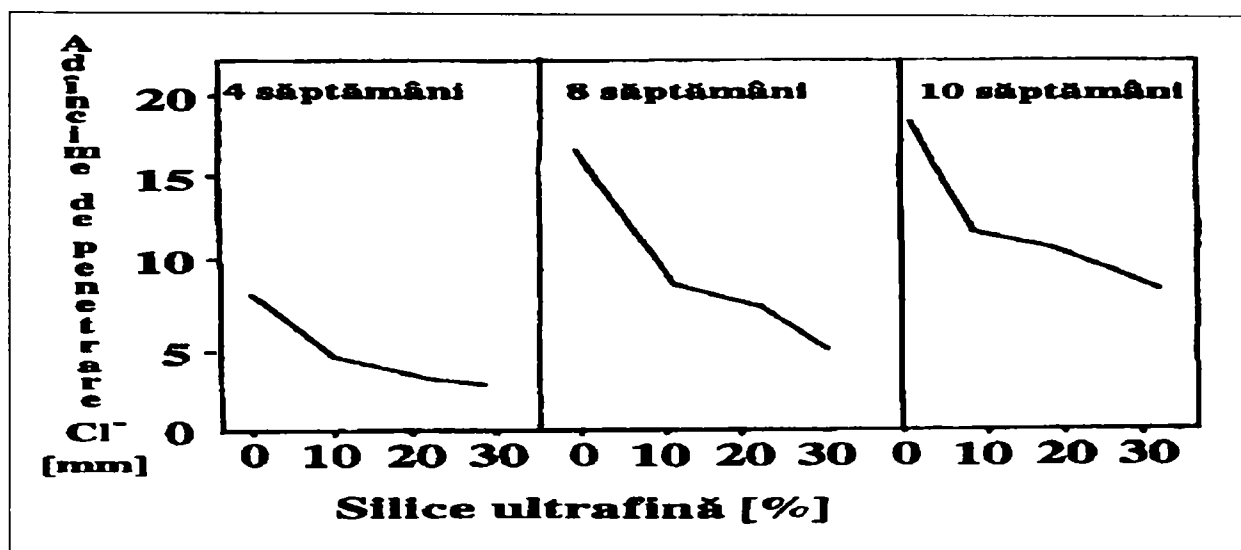


Figura 1.5. Efectul conținutului de silice ultrafină asupra adâncimii de penetrare în beton a ionului Cl

În figura 1.6. este prezentată variația conținutului de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  în paste de ciment portland cu silice ultrafină, cu și fără aditiv fluidifiant, întărite până la 2 ani [25].

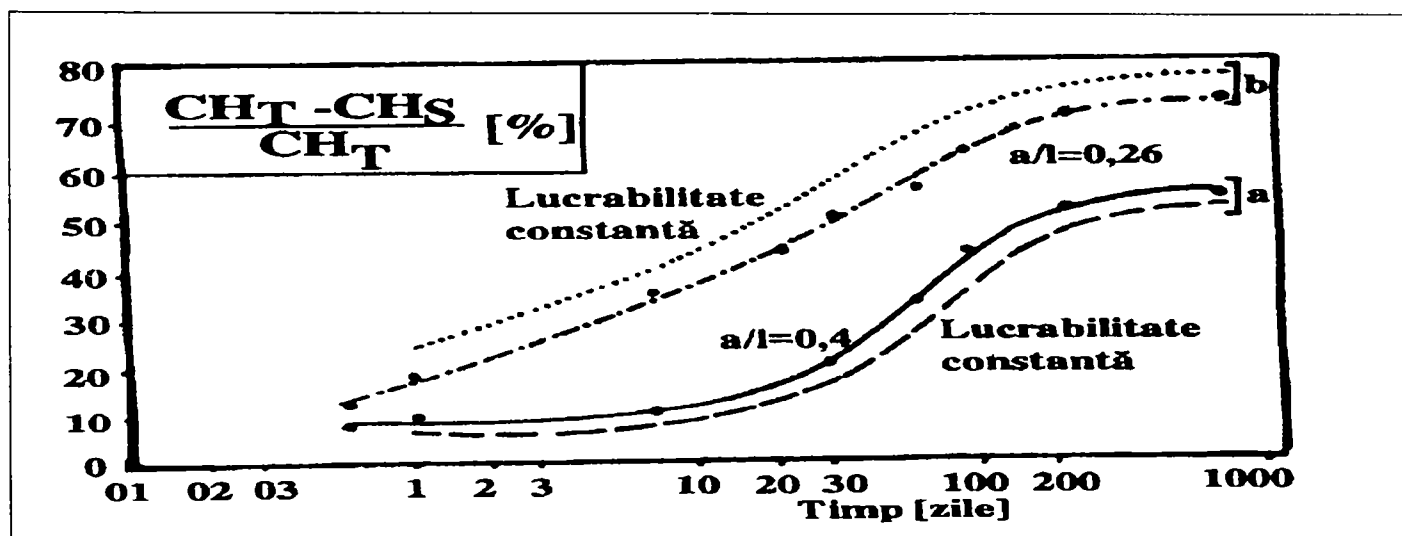


Figura 1.6. Variația în timp a reducerii conținutului de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pentru paste de ciment 10% silice ultrafină: a-fără plastifiant; b-cu plastifiant  $\text{CH}_T = \text{Ca}(\text{OH})_2$  în ciment portland etalon (fără silice ultrafină)  $\text{CH}_S = \text{Ca}(\text{OH})_2$  în cimentul cu silice ultrafină [25].

Accelerarea importantă a consumării  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  în pastele cu adaos de plastifiant față de cele neaditivate este explicabilă prin efectul dispersant al plastifiantului, inclusiv asupra particulelor de silice ultrafină, ceea ce favorizează un contact mai bun între reactanți și deci, reacția puzzolanică.

### e. Rezistențe mecanice ale maselor DSP întărite

Rezistența mecanică reprezintă una dintre cele mai importante caracteristici ale mortarelor (betoanelor) constituind criteriul principal pentru aprecierea calității acestora.

Efectul silicei ultrafine se manifestă îndeosebi asupra rezistenței la compresiune și influențează mai puțin semnificativ rezistența la tracțiune axială și la încovoiere a sistemelor liante de tip DSP întărite [26]. El depinde de caracteristicile silicei ultrafine (compoziție, finețe, mod de livrare) precum și de modul în care se folosește în beton – ca adaos la mortar și beton (fără modificarea dozajului de ciment) sau ca substituent al cimentului portland (cu reducerea corespunzătoare a dozajului de ciment).

Deși influența hotărâtoare o are conținutul de  $\text{SiO}_2$  vitros, prezența unor impurități în silicea ultrafină exercită o importantă influență asupra activității hidraulice a acestuia [27]. Diagrama din figura 1.7. sugerează influența conținutului de carbon (frecvent ca impuritate în silicea ultrafină) asupra rezistenței la compresiune a unor mortare pe bază de ciment compozit cu 15% silice ultrafină [27].

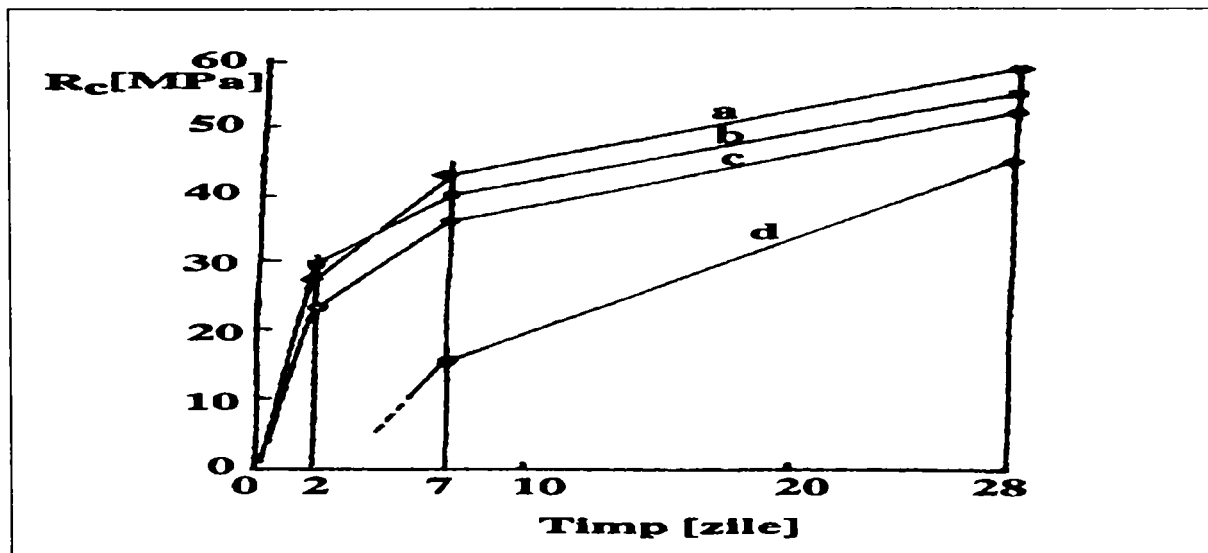


Figura 1.7. Influența diverselor tipuri de silice ultrafină asupra rezistențelor mecanice ale unor mortare (în care 15% din cimentul portland a fost înlocuit cu silice ultrafină)[27]: a – silice ultrafină cu 1,6 % carbon ; b – etalon; c – silice ultrafină obținută prin tratamentul termic al silicei cu 1,6% carbon ,la 500 °C, îndepărtându-se astfel întreaga cantitate de carbon; d – silice ultrafină cu 7% carbon

Se constată că prezența carbonului (în proporții mai mari), conduce la scăderea activității hidraulice a silicei, ca urmare a fixării carbonului pe granulele de silice cu diminuarea suprafeței de contact cu soluția intergranulară și micșorarea vitezei de dizolvare și interacție. În acest context, este întârziată și hidratarea cimentului portland; particulele de silice ultrafină (care se dizolvă greu datorită prezenței carbonului) acționează la rândul lor ca un ecran la interfața ciment – apă și întârzie hidroliza componentilor mineralogici din granula de ciment și dezvoltarea structurii de întărire. La introducerea silicei ultrafine ce conține 1,6% carbon (a), în sistemul ciment portland – apă, cinetica procesului de hidratare – hidroliză este puțin modificată la perioade scurte de întărire, spre deosebire de silicea ultrafină ce conține 7% carbon (d), care are un puternic efect întârziator asupra acestui fenomen.

Întârzierea manifestată în procesul de hidratare-hidroliză și întărire este mult mai mică atunci când se îndepărtează carbonul din silicea ultrafină prin tratament termic la 500°C (c). Totuși, rezistențele mecanice rămân inferioare în raport cu etalonul (b) și compoziția (a), ceea ce se explică printr-o reactivitate mai mică a acestui tip de silice ca urmare a unei anumite aglomerări a particulelor sale în procesul de ardere.

Prezența silicei ultrafine pulverulente (forma uzuală de livrare) în compoziția liantului mixt înrăutățește lucrabilitatea mortarului sau betonului respectiv. Aceasta face mai dificilă punerea în operă, afectând și structura de întărire care se formează, iar eventualele sporuri de rezistență sunt mai puțin semnificative. Creșterea raportului apă/liant pentru obținerea unei lucrabilități convenabile poate atenua până la anulare, efectul favorabil al silicei ultrafine asupra rezistențelor mecanice, ca urmare a porozității finale mai mari a mortarului sau betonului.

Creșteri importante ale rezistenței la compresiune se obțin prin folosirea de aditivi plastifianți, când se asigură o bună lucrabilitate pentru valori constante sau chiar diminuate ale raportului apă/liant.

Datele prezentate în tabelul 1.13. (furnizate de lucrarea [21]), evidențiază influența atât a proporției de silice ultrafină, cât și a aditivului fluidifiant, în corelare cu raportul apă/liant, asupra evoluției rezistențelor mecanice. Se remarcă efectul net favorabil al unor proporții de 10-20% silice ultrafină, asociate cu proporții relativ mari de fluidifiant și o reducere corespunzătoare a raportului apă/liant.

Creșterea proporției de silice ultrafină din liantul compozit de la 6% la 30% evidențiază o variație discontinuă a rezistenței la compresiune în funcție de proporția de silice ultrafină, cele mai importante creșteri obținându-se pentru adaosuri de 10-20% silice ultrafină (tabelul 1.13.)



Tabelul 1.13. Influența proporției de silice ultrafină și de aditiv fluidifiant în corelare cu raportul apă/liant, asupra evoluției rezistențelor mecanice ale unor mortare pe bază de ciment portland și ciment portland cu silice ultrafină [21].

Compoziție mortare			$\tau_0^*$ [%]	Rezistența la compresiune [MPa]				
S [%]	Fl [%]	Apă/ liant		1 zile	2 zile	7 zile	28 zile	9 luni
0	0	0,4	26,5	33	43	50	65	70
0	2	0,29	21,8	44	57	76	88	97,5
0	4	0,26	20,8	31	51	76	85	95
10	0	0,5	30,0	17	26,5	40,5	47	50
10	2	0,29	21,1	47	55	89	106	117
10	4	0,22	18	68	86	122	133	144
10	0	0,40	-	33	43	48,5	69	73,5
6	4	0,23	18,8	-	87	-	127,5	133
20	4	0,205	16,4	-	94	-	143	157
30	4	0,235	17,2	-	82	-	110	122

Notații tabel: S=silice ultrafină condensată;  
Fl=substanță fluidificatoare;  
 $\tau_0^*$ =porozitatea integrală a mortarului;

Proporția optimă de aditiv fluidifiant, din punct de vedere al rezistenței mecanice, este mai mare în cazul lianților cu conținut de silice ultrafină, pentru care și creșterile de rezistență sunt sensibil mai mari ( figura 1.8. [25]).

Pentru mortarul pe bază de ciment portland, depășirea unei proporții de 2,5-3% aditiv fluidifiant, determină o evoluție lentă a rezistențelor mecanice, iar sporurile de rezistență determinate de introducerea plastifiantului și reducerea corespunzătoare a raportului apă/liant, nu depășesc 30%. La mortarele pe bază de ciment portland cu 10% silice ultrafină, proporția optimă de plastifiant este de 4-8%, iar sporurile de rezistență ajung la 160%, atât după 2 zile cât și după 28 de zile

Wang Jia și colaboratorii [19] consideră că efectul pozitiv, exercitat de adăugarea în mortare și betoane a silicei ultrafine, asupra rezistențelor la compresiune a acestora, este rezultatul inclusiv al unei anumite densificări a structurii interfeței matrice liantă – agregat. Acest lucru se produce, după părerea autorilor și prin modificarea orientării cristalelor de hidroxid de calciu în stratul de interfață, în prezența silicei ultrafine. Autorii consideră că în primele stadii de hidratare a cimentului portland cu silice ultrafină, particulele cu dimensiuni foarte mici de silice joacă rolul unor germeni de nucleație pentru cristalizarea orientată a hidroxidului de calciu. În consecință, cristalele de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nu mai cresc exclusiv după planul 001 paralel cu suprafața agregatului, ci cresc pe suprafața particulelor de silice ultrafină și sunt orientate sub diferite unghiuri în raport cu suprafața

granulelor de agregat (figura 1.9.). În plus, reacția puzzolanică dintre silice și hidroxidul de calciu, produce o diminuare a cantității de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , din stratul interfacial, iar hidrosilicații de calciu slab bazici rezultați contribuie la densificarea zonei de interfață, ceea ce presupune creșterea energiei efective de rupere și a microdunității interfeței, cu sporuri de peste 10% ale rezistențelor mecanice ale unor asemenea betoane.

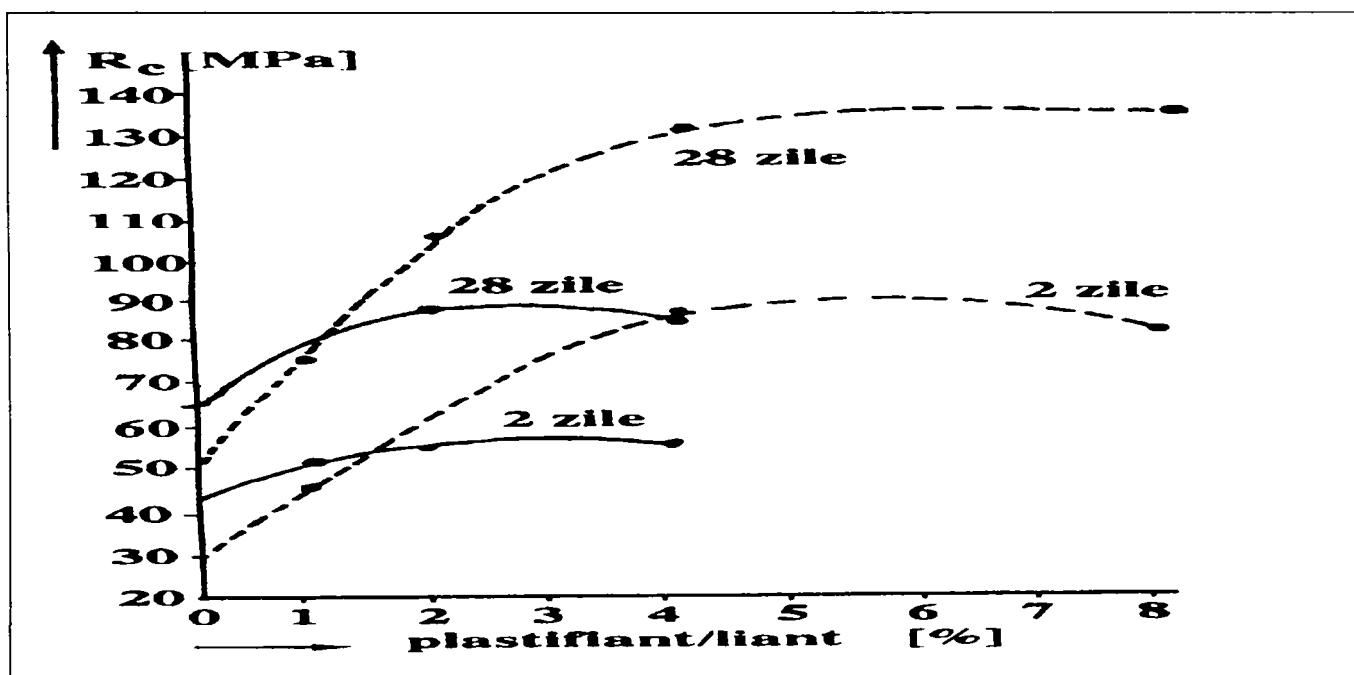


Figura 1.8. Influența conținutului de aditiv plastifiant (NFS) asupra rezistenței la compresiunea unor mortare cu lucrabilitate constantă [25] realizate cu ciment portland, - ciment portland + 10% silice ultrafină.

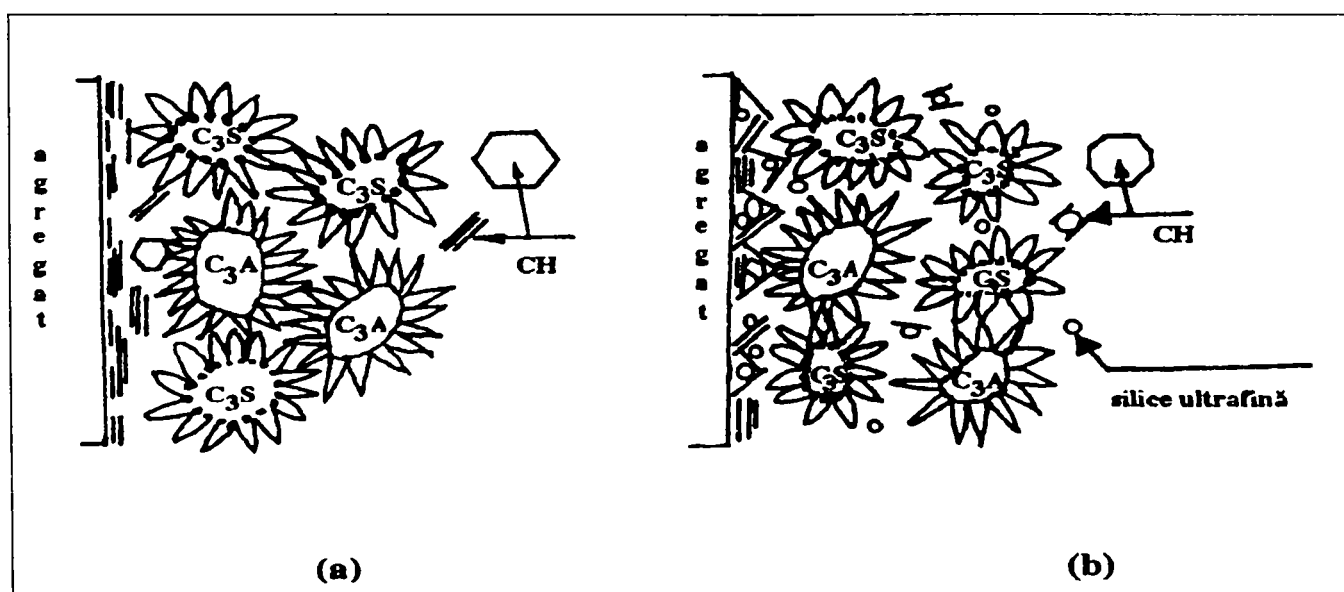
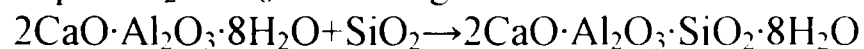


Figura 1.9. Modul de creștere și de distribuție a cristalelor de hidroxid de calciu în mortare: a) fără silice ultrafină; b) cu silice ultrafină.



Cercetări de dată relativ recentă [28,29] au evidențiat efectul pozitiv pe care îl poate determina folosirea de adaosuri de silice ultrafină la prepararea unor compozite liante pe bază de ciment aluminos. Deși cimentul aluminos prezintă o stabilitate chimică mai bună comparativ cu cimentul portland, folosirea lui în domeniul construcțiilor este limitată de scăderile de rezistență pe care le prezintă la perioade de întărire mai mari, ca urmare a fenomenelor de conversie a hidrocompuşilor aluminatici.

Majumdar și Singh [28] au semnalat în 1992, posibilitatea evitării fenomenului de conversie hidroaluminati hexagonali → hidroaluminat cubic, prin asocierea cimentului aluminos cu materiale silicioase (silice ultrafină, metacaolinit, cenușă de termocentrală, zgură de furnal). În asemenea mase, hidroaluminatii hexagonali formați inițial, pot reacționa cu  $\text{SiO}_2$  activ, cu formarea hidrocompusului complex  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  – strätlingit:



Ding și colaboratorii [29] evidențiază comportarea deosebit de bună a mortarelor pe bază de ciment aluminos și silice ultrafină, comparativ cu mortarele pe bază de ciment aluminos în condiții de întărire în apă la temperatură ridicată  $38^\circ\text{C}$  (figura 1.10.).

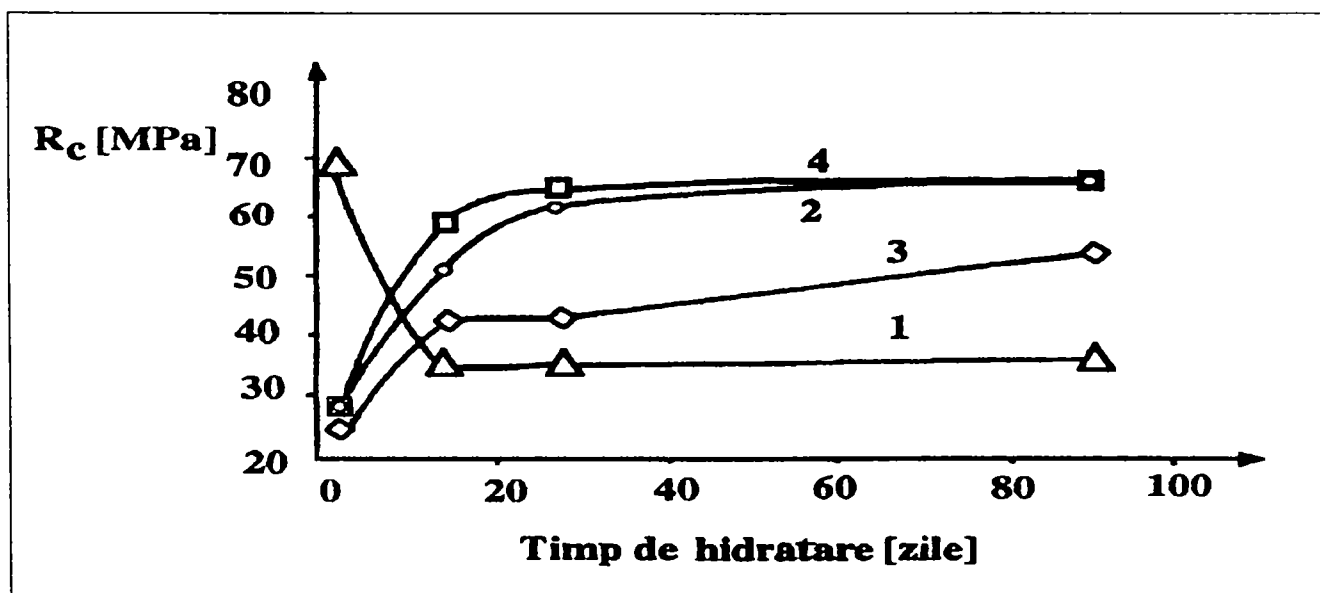


Figura 1.10. Variația în timp a rezistenței mecanice a mortarelor pe bază de: ciment aluminos (apă/liant=0,4); ciment aluminos + 20% silice ultrafină +2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (apă/liant = 0,4) ; ciment aluminos+30% silice ultrafină+2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (apă/liant=0,4); ciment aluminos+30% silice ultrafină+2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,65% superplastifiant (apă/liant=0,4); păstrate în aer umed la  $23^\circ\text{C}$  (în primele 24 de ore) și apoi în apă la  $38^\circ\text{C}$ .

Pentru toate masele cu silice ultrafină se constată o creștere continuă a rezistențelor mecanice, pentru perioade de timp de până la 90 de zile, în timp ce mortarul etalon a prezentat scăderi importante de rezistență chiar după 14 zile de întărire. Un adaos de 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pare să aibă efecte benefice asupra comportării

mecanice a compozițiilor liante, efect pe care autorii îl asociază cu formarea mai ușoară de strătlingit.

### 1.1.5.2. Cenușa de termocentrală

#### Considerații generale. Importanța practică.

Cenușile de termocentrală fac parte din categoria puzzolanelor. Potrivit definiției dată de Lea [30], puzzolanele sunt materiale silicioase, lipsite – în amestec cu apa – de capacitate de întărire, dar care conțin compuși ce se combină cu varul, în prezența apei, la temperatura ordinară și dau naștere unor formațiuni noi, greu solubile în apă, care manifestă proprietăți liante.

Cenușile de termocentrală sunt puzzolane artificiale, rezultate – sub forma unor produse secundare – la arderea în suspensie de aer a cărbunilor fin măcinați.

Impuritățile minerale – sterilul – pe care le conțin cărbunii sunt parțial topite în decursul procesului de ardere și transformate în granule cu dimensiuni foarte mici având forme variate, în general apropiate de forma sferică; antrenate de curentul de gaze de ardere, granulele de cenușă sunt captate în mecano- și electrofiltre. Datorită răcirii rapide, topitura trece – în cea mai mare parte – în stare vitroasă, stare care se caracterizează printr-o activitate ridicată.

Mineralele care alcătuiesc sterilul sunt silicați, carbonați, sulfati, sulfuri, oxizi de aluminiu, de fier; în cantități reduse se mai întâlnesc silice ( cuarț), fosfați și oxizii unor metale tranzaționale, dintre care cel mai important este titanul [31].

În zona de ardere, substanțele minerale, ce alcătuiesc sterilul se deshidratează și pierd apa de cristalizare; carbonații se disociază termic punând în libertate  $\text{CO}_2$ , iar sulfatii –  $\text{SO}_3$ ; de asemenea are loc topirea majorității componentelor minerali, cu excepția cuarțului, mai ales la arderea cărbunilor cu putere calorică ridicată, care realizează temperaturi de  $1500 - 1600^\circ\text{C}$ ; ca urmare a arderii izolate, în suspensie de aer, se formează picături lichide. Datorită vitezei mari de trecere a substanțelor minerale prin zona cu temperaturi ridicate, în afara proceselor de oxidare și disociere au loc puține reacții între oxizii componenți.

Antrenată de gazele de ardere în afara spațiului de combustie, cenușa este supusă unei răcirii rapide, ceea ce determină trecerea topiturii în stare vitroasă; unele minerale – de exemplu mullitul – cristalizează, iar  $\text{SO}_3$  fixează  $\text{CaO}$  trecând în  $\text{CaSO}_4$ .

În literatură se menționează diferite criterii de clasificare a cenușilor de termocentrală.

Clasificarea americană [32] a cenușilor de termocentrală dată de ASTM C 618- 94a are la bază tipul de cărbune din care provine cenușa. Cele mai comune cenuși care provin din cărbuni bituminoși sunt în principal silicioase, cunoscute ca cenuși de clasă F. Din cărbuni subbituminoși și lignit rezultă cenuși bogate în  $\text{CaO}$ , cunoscute ca cenuși de clasă C.

Cenușile de huilă sunt în majoritatea lor silicoaluminoase și manifestă proprietăți puzzolanice; în amestec cu apa și în prezența varului prezintă proprietăți liante. Cenușile de lignit sunt, în general sulfocalcice [31]. Aceste caracteristici sunt proprii cenușilor provenite în urma arderii cărbunilor în termocentralele din Franța și Germania.

Cenușile de huilă din Polonia sunt – dimpotrivă – sulfocalcice, iar cele de lignit din Polonia, Bulgaria, Iugoslavia și Spania sunt cenuși silicoaluminoase [31].

Cenușile de termocentrală din România sunt silicoaluminoase și provin din arderea huilei, cărbunilor bruni, ligniților și șisturilor bituminoase.

În majoritatea termocentralelor din țară se folosesc pentru combustie ligniții.

Cenușa de la termocentrala Ișalnița, provine în urma arderii lignitului din bazinul carbonifer al Motrului și este reprezentativă pentru cenușile de lignit din România.

Cărbunii bruni românești sunt de calități diferite, de la brun până la brun-deschis, ultimul fiind de formație geologică mai recentă. În Valea Jiului, din cauza fenomenelor tectonice, cărbunii bruni superiori – din vestul bazinului – prezintă o metamorfozare în huilă; în general cărbunii bruni superiori din Valea Jiului se apropie în ceea ce privește duritatea, densitatea și aspectul de huilele tinere. Zăcămintele de huilă se găsesc în Banat, cel mai însemnat fiind zăcămintul de la Anina.

Dintre termocentralele din țară, cele de la Mintia și Paroșeni utilizează cărbuni bruni și huile.

După cum s-a arătat, atât cenușile de lignit cât și cele provenite de la arderea cărbunilor bruni și huilei din țara noastră sunt silicoaluminoase. Între compozițiile lor oxidice apar unele diferențe, mai ales de ordin cantitativ; mai mult se deosebesc însă prin activitatea chimică.

Cenușile de lignit din țara noastră prezintă, față de cele rezultate la arderea cărbunilor bruni și a huilei, capacitate sporită de fixare a varului, dar necesită o cantitate de apă sensibil mai mare pentru confecționarea pastei de consistență normală.

În majoritatea termocentralelor cenușile sunt captate în stare uscată, prezentându-se sub forma unui material solid, granular. Aceste cenuși poartă denumirea generală de *cenuși uscate*. După locul de captare și modul de evacuare se deosebesc [33]:

- *Cenușa și zgura de focar*. Aceste produse care reprezintă 10 ... 15% din totalul sterilului ars, sunt captate chiar în zona de ardere a cărbunilor, la baza focarului și constituie partea grosieră. În mod obișnuit aceste produse se evacuează hidraulic. Ele se pot valorifica fie la executarea straturilor rutiere de fundație sau drenante, fie prin aglomerare, la fabricarea pietrelor artificiale pentru zidărie.

- *Cenușa de haldă* - reprezintă cenușa cu granulație fină antrenată de gazele de ardere, care este captată și evacuată hidraulic în haldă. Datorită trecerii lor în suspensie apoasă, aceste cenuși își modifică într-o oarecare măsură activitatea, compușii solubili trecând în soluție. Cenușile de haldă pot fi valorificate cu bune

rezultate la executarea straturilor rutiere de fundație și a celor de bază stabilizate cu var, precum și la construcția terasamentelor.

- *Cenușa uscată și însilozată la termocentrale.* Aceste cenuși, care sunt antrenate de gazele de ardere, au granulație fină; ele sunt captate în mecano- și electro-filtre și depozitate în silozuri, de unde cu vagoane cisternă - încărcate pneumatic - se transportă la consumatori. Cenușile uscate fiind cele mai valoroase, prezintă și cele mai mari posibilități de valorificare superioară. Astfel, pot fi folosite la fabricarea cimenturilor mixte, la confecționarea betoanelor și elementelor prefabricate din beton, la executarea fundațiilor, a tuburilor și a dalelor de impermeabilizare a canalelor de irigație, la stabilizarea pământurilor încorporate în unele baraje și în straturile rutiere.

În unele termocentrale din Statele Unite, Germania și Franța, cenușile sunt evacuate la baza focarului în stare de topitură; în condiții similare celor în care se obține zgura granulată de furnal, topitura este răcită brusc în apă. Aceste cenuși sunt cunoscute sub denumirea de *cenuși topite* [34].

### **Proprietățile cenușii de termocentrală**

#### **a. Granulometria. Suprafața specifică**

În literatură se arată că cenușile de termocentrală realizează în general, un spectru granulometric cuprins între 0,5 și 200  $\mu\text{m}$ ; fracțiunea sub 0,08 mm variind între 75% și 84%, iar cea sub 0,05 mm - între 60% și 74% [31].

Din figura 1.11. se constată că - în medie - 95% din masa cenușii trece prin sita de 0,2 mm și 88 ... 93,5% - prin sita de 0,074 mm; fracțiunea granulometrică 0,002-0,074 mm reprezintă 82,5 ... 88% din total.

Curbele granulometrice, care - după cum se observă din figura 1.11. - au pantă destul de mare, se situează în intervalul corespunzător pământurilor cu sensibilitate ridicată la acțiunea îngheț-dezghet. Aceasta ar putea explica comportarea mediocră la îngheț-dezghet a unor materiale și elemente de construcție executate cu cenușă de termocentrală. După Gray [35] acest criteriu convențional de apreciere a gelivității cenușilor bazat pe granulometrie, este susceptibil însă de discuții.

Granulometria cenușilor și zgurilor de focar diferă sensibil de cea a cenușilor captate la mecano- și electrofiltre.

După cum rezultă și din figura 1.12. redată după Jarrige [31], curbele granulometrice ale cenușilor și zgurilor de focar se situează în afara domeniului pământurilor sensibile la acțiunea înghețului repetat.

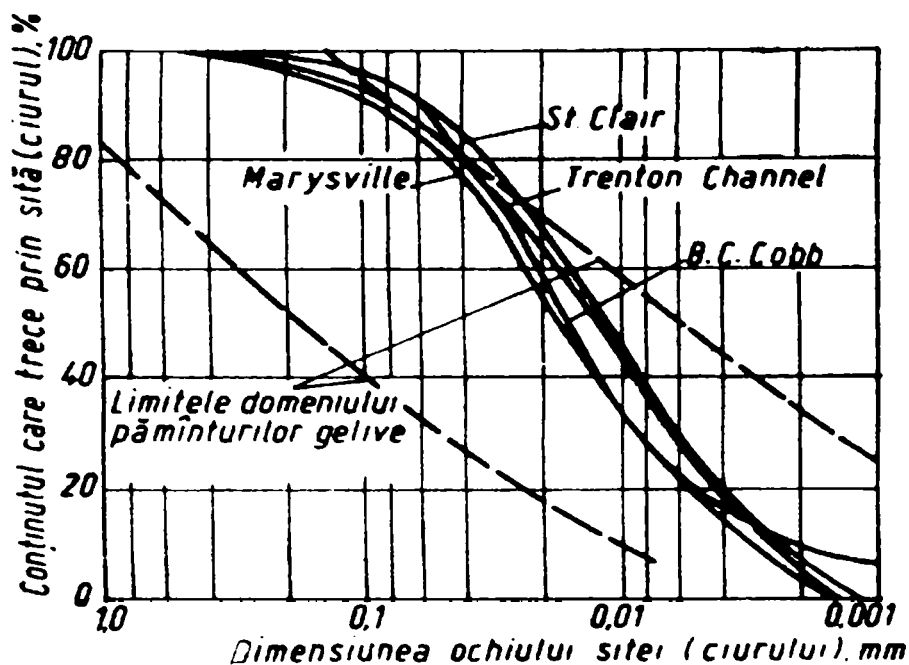


Figura 1.11. Curbele granulometrice ale unor cenuși de Michigan.

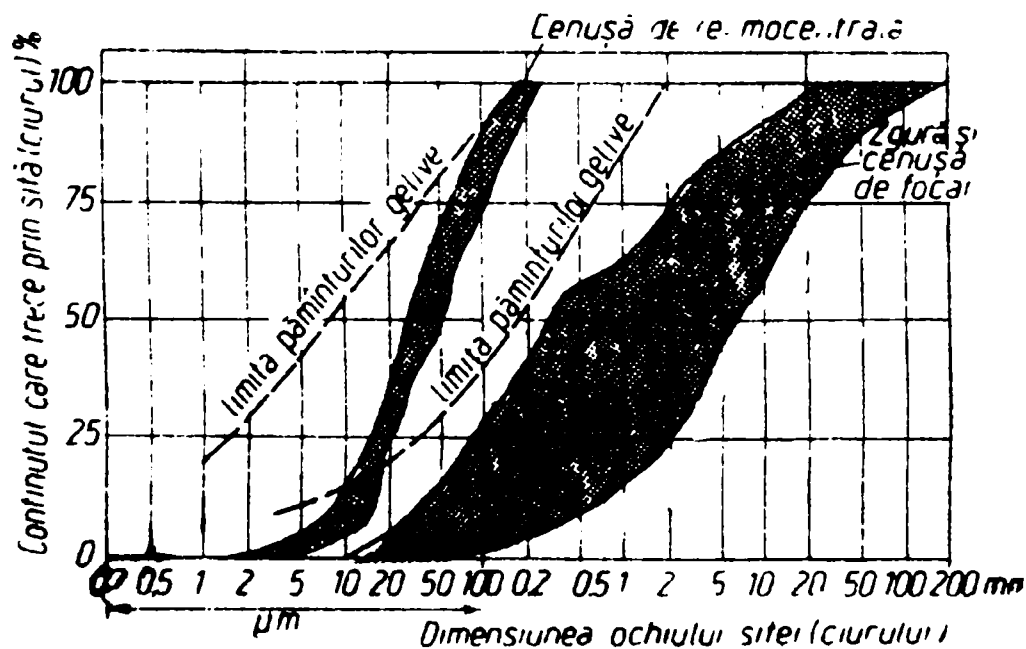


Figura 1.12. Curbele granulometrice ale unor cenuși și zguri de focar.

În figura 1.13. este prezentată granulometria unor cenuși - uscate și însilozate - de la termocentrale din țara noastră; se constată că între 87% și 97% din total, trece prin sita de 0,2 mm și 60 ... 81% - prin sita de 0,09 mm. În zona hașurată, din figura 1.13., se înscriu curbele granulometrice determinate pe cenuși provenite de la termocentrala din Mintia, la intervale diferite, între anii 1971 și 1977; se remarcă că în decursul celor șapte ani granulometria cenușii de Mintia nu manifestă variații prea importante.



Comparând figurile 1.11. și 1.13. se observă că cenușile provenite de la termocentralele din țară conțin mai puțina fracțiune sub 0,01 mm decât cele de Michigan.

Granulometria cenușilor de haldă este în general destul de diferită de cea a cenușilor captate de electrofiltre și însilozate. Cercetările efectuate de ICPTT [36] pe cenusă de haldă de la termocentrala din Rogojelu provenită la arderea lignitului arată că numai 52,7 % trece prin sita de 0,2 mm și 16 % prin sita de 0,09mm.

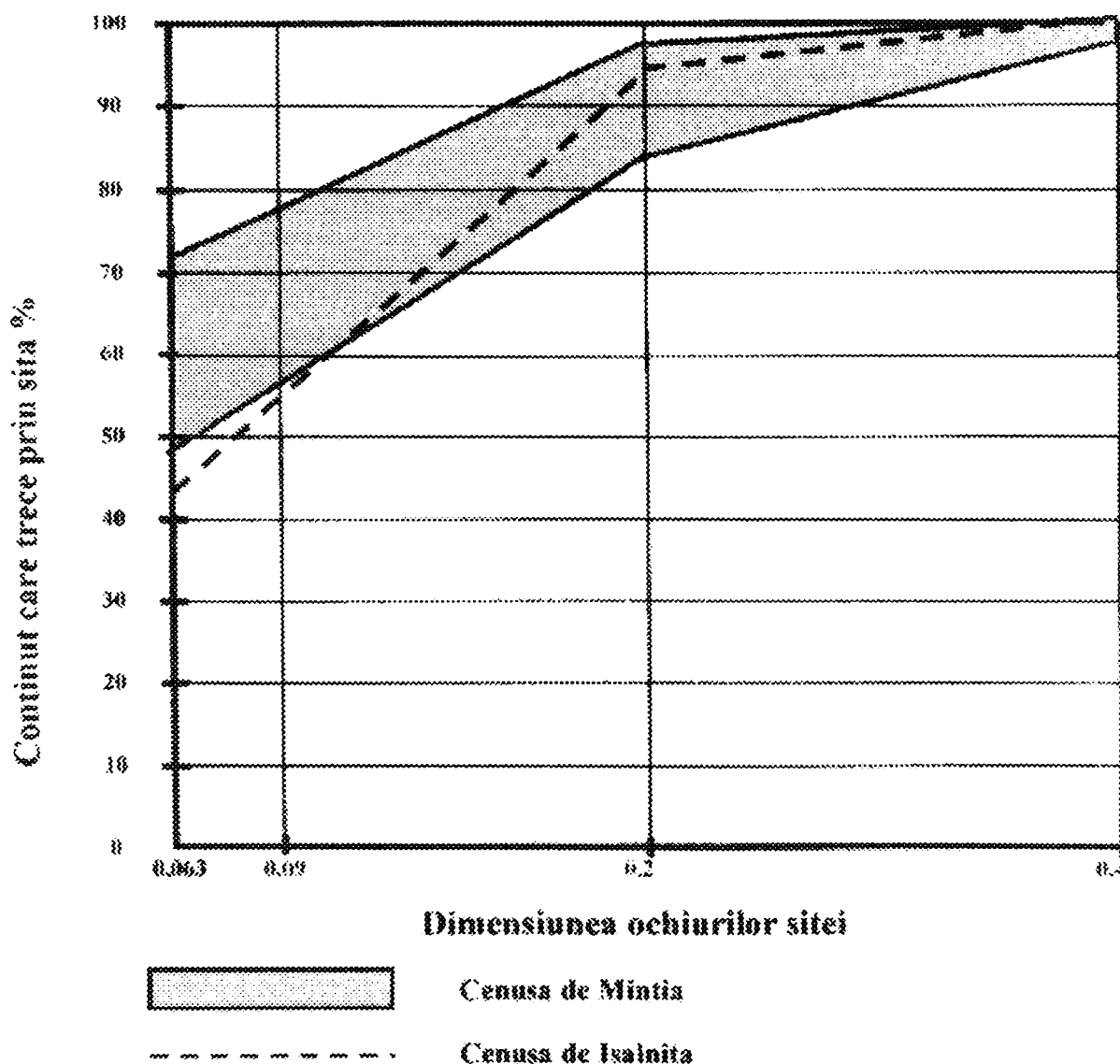


Figura 1.13. Curbele granulometrice ale unor cenuși de termocentrală din țară

Granulația mai grosieră a cenușilor de haldă se explică prin compoziția acestora care sunt adeseori amestecuri de cenușă, zgură și resturi de cărbune nears, De asemenea s-a constatat că cenușa de haldă prezintă o variație a granulometriei pe înălțimea haldei, ca urmare a procesului de sedimentare care se desfășoară în timp.

Standardul britanic, BS 3892 - partea 1/1993 specifică un reziduu de maxim 12% pe sita de dimensiuni ale ochiurilor de 45  $\mu\text{m}$ , care constituie o bază convenabilă pentru clasificarea după dimensiuni a cenușilor [32].

Finetea cenușilor – utilizate mai ales în industria cimentului – se exprimă prin suprafața specifică determinată cu permeabilimetrul Blaine. În literatură [31,37] se arată că majoritatea cenușilor volante au suprafața specifică cuprinsă între 2000 și 3800  $\text{cm}^2/\text{g}$ , uneori putând coborî sub 1800 sau ajunge la 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Suprafața specifică poate fi determinată și prin metoda BET, rezultatele obținute sunt însă – în mod obișnuit – de 3-4 ori mai mari față de cele corespunzătoare metodei Blaine; diferențele se explică prin faptul că metoda BET înregistrează suprafețele tuturor alveolelor deschise ale granulelor. De aceea unei suprafeți specifice Blaine de 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$  îi corespunde o suprafață specifică BET, de ordinul a 12000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Suprafața specifică a cenușii de Mintia determinată de Nicolescu [33] în intervalul 1971-1977, pe 13 loturi de cenușă, a variat între 1789  $\text{cm}^2/\text{g}$  și 2764  $\text{cm}^2/\text{g}$  pentru 7 din cele 13 loturi, suprafața specifică s-a situat între 2018  $\text{cm}^2/\text{g}$  și 2438  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Cenușa de Ișalnița prezintă în general o suprafață specifică mai mare și anume de 2600  $\text{cm}^2/\text{g}$  ... 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Între granulometrie și suprafața specifică a cenușilor de termocentrală nu există în general o dependență strictă, suprafața specifică fiind influențată de forma granulelor. În tabelul 1.14. sunt prezentate alături de compoziția granulometrică, densitatea aparentă a granulelor și suprafața specifică a unor cenuși de Mintia și de Ișalnița.

Tabelul 1. 14. Compoziția granulometrică, densitatea aparentă și suprafața specifică a unor cenuși de Mintia și de Ișalnița.

Cenușa	$\rho_a$ $\text{kg}/\text{dm}^3$	$A_S$ $\text{cm}^2/\text{g}$	Compoziția granulometrică, % trecere prin sita de:							
			10 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$	90 $\mu\text{m}$	0,2 mm	0,4 mm
Mintia	2,01	2200	23	31	41	48	54	63	87	94
Ișalnița	1,93	2880	10	22	35	40	45	60	92	97

$\rho_a$  – densitatea aparentă a granulelor de cenușă  $\text{kg}/\text{dm}^3$

$A_S$  – suprafața specifică Blaine, în  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Cenușa de Mintia are un conținut mai ridicat din fracțiunile sub 10  $\mu\text{m}$  și sub 60  $\mu\text{m}$ , în timp ce cenușa de Ișalnița cuprinde o cantitate mai mare din fracțiunea 10-40  $\mu\text{m}$ ; aceste deosebiri nu sunt însă prea însemnate și oricum nu pot explica diferența dintre suprafețele specifice ale celor două cenuși.

Diferența între densitățile aparente ale granulelor celor două cenuși poate oferi o bază mai bună decât granulometria lor pentru înțelegerea și interpretarea mărimilor diferite ale suprafeței specifice. Aceasta se explică prin faptul că

densitatea aparentă medie a granulelor de cenușă este influențată de conținutul de alveole deschise, în raport cu care suprafața specifică poate înregistra variații.

Sunt prezentate în continuare informații privind forma granulelor unei cenuși de electrofiltru de la termocentrala Timișoara. Imaginile de microscopie optică s-au realizat în lumină transmisă și s-a urmărit forma granulelor și aspectul suprafeței acestora. Determinările s-au făcut pe fracțiuni granulometrice - separate în etapa de determinare a compoziției granulometrice. Imaginile microscopice prezentate în figurile 1.14.a ... g arată că în majoritatea cazurilor granulele de cenușă au o formă rotunjită; există însă și granule parțial colțuroase.

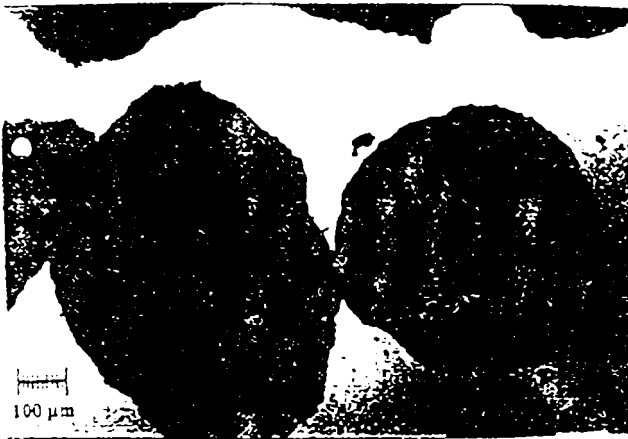


Figura 1.14.a. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 500÷400 μm.



Figura 1.14.b. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 400 ÷ 250 μm

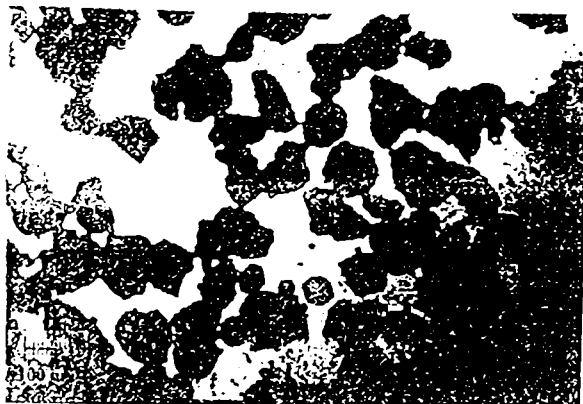


Figura 1.14.c. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 250÷100 μm;

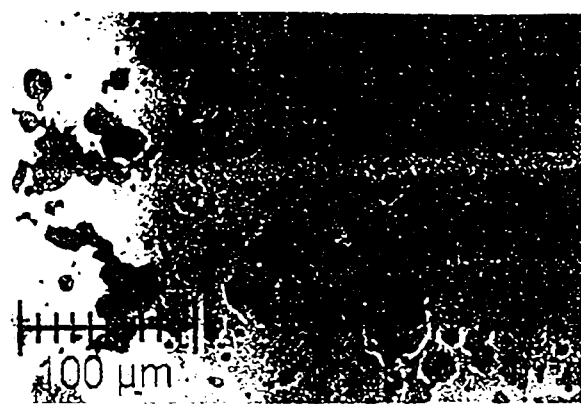


Figura 1.14.d. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 100÷71 μm;



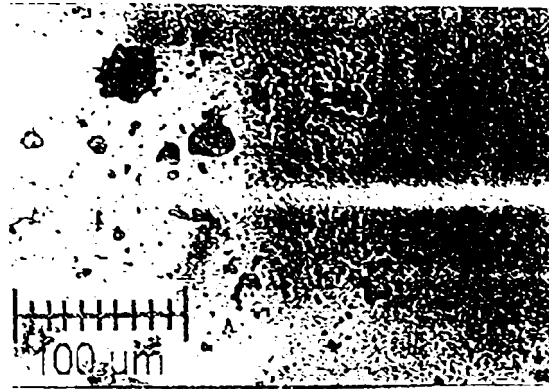


Figura 1.14.e. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 71÷63 μm;



Figura 1.14.f. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 63÷56 μm;

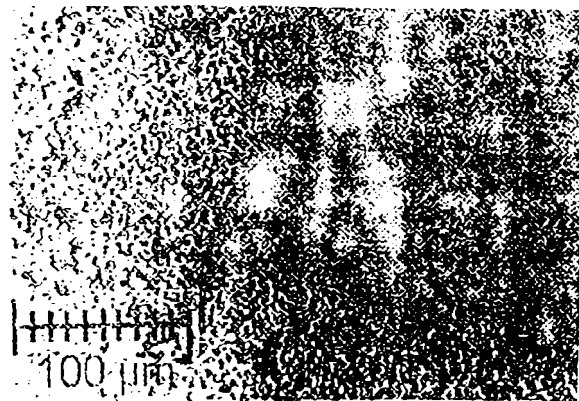


Figura 1.14.g. Imaginea microscopică a unor granule de cenușă de electrofiltru, fracțiunea 63÷56 μm;

Particulele grosiere (peste 250 μm) au în general o suprafață rugoasă (figura 1.14.a și 1.14.b.). Începând cu fracțiunea (100 - 250 μm figura 1.14.c.) și în special în fracțiunile mai fine (figura 1.14.d.,e,f,g.) se observă și particule practic sferice, cu suprafața lucioasă, care dovedește că aceste particule au suferit un proces de topire, iar apoi în condițiile răcirii rapide s-au transformat într-o fază sticloasă.

### **b.Compoziția chimico – mineralogică**

Așa cum s-a mai arătat cenușile de termocentrală fac parte din familia puzzolanelor, care sunt materiale de natură silicioasă, capabile să se combine cu varul în soluție și să formeze compuși de cimentare, stabili, insolubili în apă. Această proprietate a cenușilor de termocentrală este consecința compoziției lor chimice și a conținutului ridicat de fază vitroasă.

**Compoziția chimică.** Principalii oxizi prezenți în cenuși sunt silicea  $\text{SiO}_2$ , alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxizii de fier, în special  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dar – și sub formă de  $\text{FeO}$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , varul  $\text{CaO}$ , oxidul de magneziu  $\text{MgO}$ , oxidul de sodiu  $\text{Na}_2\text{O}$ , oxidul de potasiu  $\text{K}_2\text{O}$ , anhidrida sulfurică  $\text{SO}_3$ ; în cantități reduse se mai întâlnesc în stare combinată titan, beriliu, germaniu, fosfor, bor, molibden, mangan.

În raport cu natura substanțelor de origine și cu vârsta geologică a cărbunilor, se deosebesc cenuși:

- silicoaluminoase, în compoziția cărora predomină silicea  $\text{SiO}_2$  și alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- sulfocalcice, având ca și compuși principali varul  $-\text{CaO}$  și anhidrida sulfurică;
- netipice, a căror compoziție nu este predominată de nici unul dintre compușii arătați în aliniatele precedente.

În tabelul 1.15. sunt redată după Jarrige [31] compozițiile chimice medii ale cenușilor silicoaluminoase și sulfocalcice din Franța în comparație cu cele ale zgurii de furnal, cenușii din industria hârtiei, argilei și clincherului portland, care ca și cenușile sunt materiale silicioase. Din datele înscrise în tabel se rețin atât diferențele de ordin cantitativ dintre principalii compuși oxidici prezenți în cenușile silicoaluminoase și în cenușile sulfocalcice, conținutul ridicat în var liber a cenușilor sulfocalcice, cât și deosebirile față de celelalte materiale de natură silicioasă.

Tabelul 1.15. Compoziția chimică medie a cenușilor de termocentrală din Franța, a zgurei de furnal, argilei, clincherului portland și sticlei

Compuși oxidici [%]	Cenuși de termocentrală		Zgură de furnal	Argilă	Clincher portland	Cenușă din industria hârtiei
	Silicoaluminoase	Sulfocalcice				
$\text{SiO}_2$	50	18	29,6	50,2	22	37,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30	12	14,4	17	6	21,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7	7		7,6	3	1,2
CaO total	2,5	45	45	5,13	65	28,6
CaO liber	0,1	22				1,6
MgO	1,8	1,8		7		3,5
$\text{SO}_3$	0,5	6		0,4		0,58
$\text{K}_2\text{O}$	5	8,2		1,4	1	0,67
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8	*		*	*	0,47
$\text{TiO}_2$	1					0,55
P.C.	2	1,2		11		5,2

În raport cu celelalte materiale din tabelul 1.15. cenușile silicoaluminoase se particularizează în special prin conținutul mai ridicat de alumina și printr-o varietate mai largă de compuși secundari, între care și oxidul de titan.

Conținutul de var (CaO) a cenușilor sulfocalcice este egal cu al zgurilor de furnal și inferior față de cel al clincherului portland (tabelul 1.15.); dar spre deosebire de ultimele două produse silicioase, cenușile sulfocalcice conțin o cantitate însemnată de var liber și de anhidridă sulfurică.

Cenușile de termocentrală din țara noastră, care sunt cenuși silicoaluminoase, au compoziții chimice relativ apropiate de cea prezentată în tabelul 1.15.

Se menționează că în general compozițiile chimice ale cenușilor din țară și în special compușii oxidici principali nu prezintă variații prea mari în timp și nici nu diferă prea mult de la o termocentrală la alta. Totuși, după cum se observă și din tabelul 1.16., există deosebiri între cenușile de lignit și cenușile provenite la arderea cărbunilor bruni și a huilei, precum și unele elemente care particularizează cenușile de la o singură sau de la mai multe termocentrale.

Tabelul 1.16. Compoziții chimice medii.

Compuși oxidici [%]	Cenușă de cărbune brun și huiă de la termocentrala:		Cenușă de lignit de la termocentrală:		
	Mintia	Paroșeni	Ișalnița	Rovinari	Oradea
SiO <sub>2</sub>	49,94	49,22	48,31	47,78	50,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,64	27,35	21,73	21,65	20,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,47	10,09	9,67	11,70	12,19
CaO	5,16	4,34	10,04	10,97	6,58
MgO	1,37	1,87	2,73	2,65	2,59
SO <sub>3</sub>	0,81	1,35	1,48	1,65	3,28

Notă: Conținutul de Na<sub>2</sub>O variază între 0,49% și 0,80%, iar de K<sub>2</sub>O – între 1,05% și 2,49%. TiO<sub>2</sub> este prezent în limitele de 0,71% ... 1,58%.

Din examinarea datelor înscrise în tabelul 1.16., care reprezintă mediile obținute pe probele prelevate în decurs de șase ani [38] se constată:

- toate cenușile, atât cele de lignit cât și cele provenite la arderea cărbunilor bruni și huilei, se caracterizează prin conținutul ridicat de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și prezența cantitativ redusă a oxizilor metalelor alcaline;

- cenușile de Mintia și Paroșeni sunt mai bogate în alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) decât cenușile de lignit;

- în raport cu conținutul de SiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cantitățile procentuale de CaO, MgO și SO<sub>3</sub> sunt în general mult mai reduse, existând totuși diferențe între cele

două categorii de cenuși și în special în privința varului. Cenușile de lignit sunt mai bogate în CaO – mai ales – precum și în MgO și SO<sub>3</sub>;

- cenușa de Oradea prezintă față de cenușile de Ișalnița și Rovinari, un conținut procentual de CaO mai redus și de SO<sub>3</sub> mai mare.

Cercetările efectuate în țară [38, 39] arată că apar variații în compoziția oxidică a cenușilor în raport cu finețea lor și locul de prelevare.

Din tabelul 1.17., în care s-au înscris cantitățile procentuale solubile în HCl raportate la totalul conținutului fiecărui compus chimic, se constată:

- solubilitatea mai redusă a SiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din cenușile de Mintia și Paroșeni, față de aceiași compuși oxidici din cenușile de lignit;

- solubilitatea SO<sub>3</sub>, totală la cenușile de Mintia, Paroșeni și Oradea și foarte mare la cenușile de Ișalnița și Rovinari;

- unele deosebiri între cenușile de Ișalnița, Rovinari și Oradea – care sunt cenuși de lignit – privind solubilitatea SiO<sub>2</sub> (Oradea), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rovinari) și MgO (Ișalnița).

- partea solubilă în HCl a cenușilor de Mintia și Paroșeni nu depășește 10% ... 12%; aceste cenuși sunt mai puțin solubile în HCl decât cenușile de lignit, care trec în soluție în proporție de 15% ... 25%.

Tabelul 1.17. Proporția solubilă în acid clorhidric.

Compuși oxidici [%]	Cenușă de cărbune brun și huiă de la termocentrala:		Cenușă de lignit de la termocentrala:		
	Mintia	Paroșeni	Ișalnița	Rovinari	Oradea
SiO <sub>2</sub>	2,10	2,32	6,89	7,11	3,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80	6,45	18,96	14,78	12,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,57	9,01	11,78	18,03	12,30
CaO	75,38	63,87	78,39	72,45	71,12
MgO	49,25	43,80	56,80	26,27	28,95
SO <sub>3</sub>	100,00	100,00	98,00	92,12	100,00

Notă: datele înscrise în tabel s-au obținut din raportul  $\frac{s}{t} \cdot 100$ , în care  $s$  reprezintă conținutul procentual solubil în HCl, iar  $t$  – conținutul procentual total din cenușă a fiecărui compus oxidic.

După ASTM C 618-94a, principalele cerințe pentru compoziția cenușilor sunt: un conținut minim de 70% SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (considerați împreună), un conținut de maxim 5% SO<sub>3</sub>, o pierdere la calcinare de maxim 6% (deși aceasta poate fi extinsă până la 12%) și un conținut maxim de 1,5% alcalii (exprimat ca Na<sub>2</sub>O). Această ultimă valoare este valabilă numai când cenușa este utilizată în betoane cu agregate reactive. Standardul britanic BS 3892-parte 1/1993 menționează un conținut maxim de SO<sub>3</sub> de 2,5 % și alte câteva cerințe. Nu se

specifică o limitare a conținutului de MgO deoarece acesta există într-o formă nereactivă [32].

Cenușile de termocentrală din țara noastră conțin silice și alumina în cantitate apropiată cu cea a cenușilor din Anglia, Germania și SUA.

Prezența redusă a substanțelor combustibile din cenuși constituie o condiție importantă de calitate. Cenușile românești conțin în general sub 3,5% substanțe combustibile, iar cele de la termocentralele Mintia și Paroșeni – sub 1,5%.

**Compoziția mineralogică.** Cenușile de termocentrală sunt alcătuite dintr-o masă vitroasă, care reprezintă 45% ... 90% și în rest din componenți cristalini.

Din figura 1.15. în care sunt reprezentate după Jarrige [31] spectrele de difracție cu raze X ale unor cenuși din Franța; se observă prezența mullitului, magnetitului și cuarțului – componenți cristalini inerți – în cenușa silicoaluminoasă și a anhidritului, varului, hematitului și cuarțului în cenușa sulfocalcică.

Conținutul de cuarț este în general foarte redus, spre deosebire de mullit care este prezent într-o proporție relativ însemnată. Masa relativă a componenților cristalini crește pe parcursul de la focar (16-17%) la captare (24%).

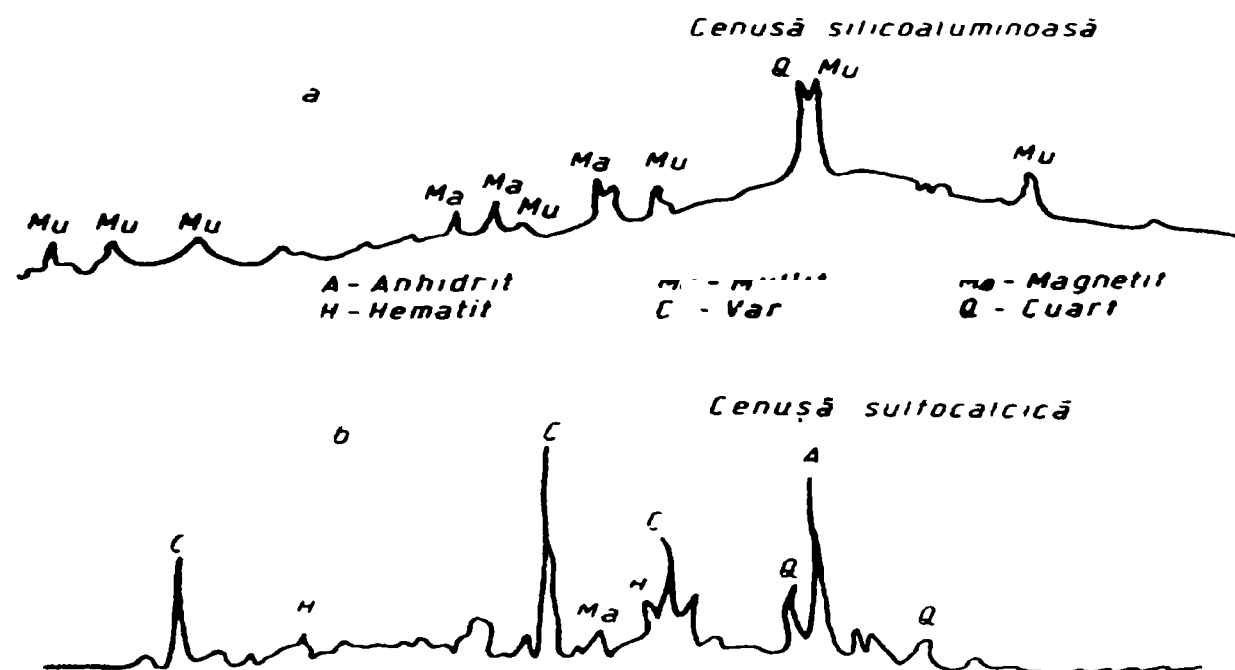


Figura 1.15. Spectrele de difracție cu raze X: a – cenușă silicoaluminoasă; b – cenușă sulfocalcică.

Din tabelul 1.18., în care este redată după Rehsi [40] compoziția mineralogică a cenușilor din Anglia, SUA și Japonia, se constată conținutul ridicat de masă vitroasă, iar pe de altă parte prezența aceluiași minerale în stare cristalină, în proporții care diferă mai mult sau mai puțin de la o cenușă la alta; se menționează conținutul foarte ridicat până la care ajunge mullitul în cenușile din Anglia și – magnetitul în cenușile din SUA.

Tabelul 1.18. Compoziția mineralogică a cenușilor de termocentrale din Anglia, SUA și Japonia.

Componentul	Anglia	SUA	Japonia
Cuarț	1,0-6,5	0-4	5,4-11,8
Mullit	9,0-35,0	0-16	8,0-18,0
Magnetit	≤5,0	0-30	
Hematit	≤5,0	1-8	5,0-5,3
Masă vitroasă	50-90	50-90	69-84

Compoziția mineralogică a cenușilor de la termocentralele din România este asemănătoare cu a cenușii silicoaluminoase din figura 1.15.

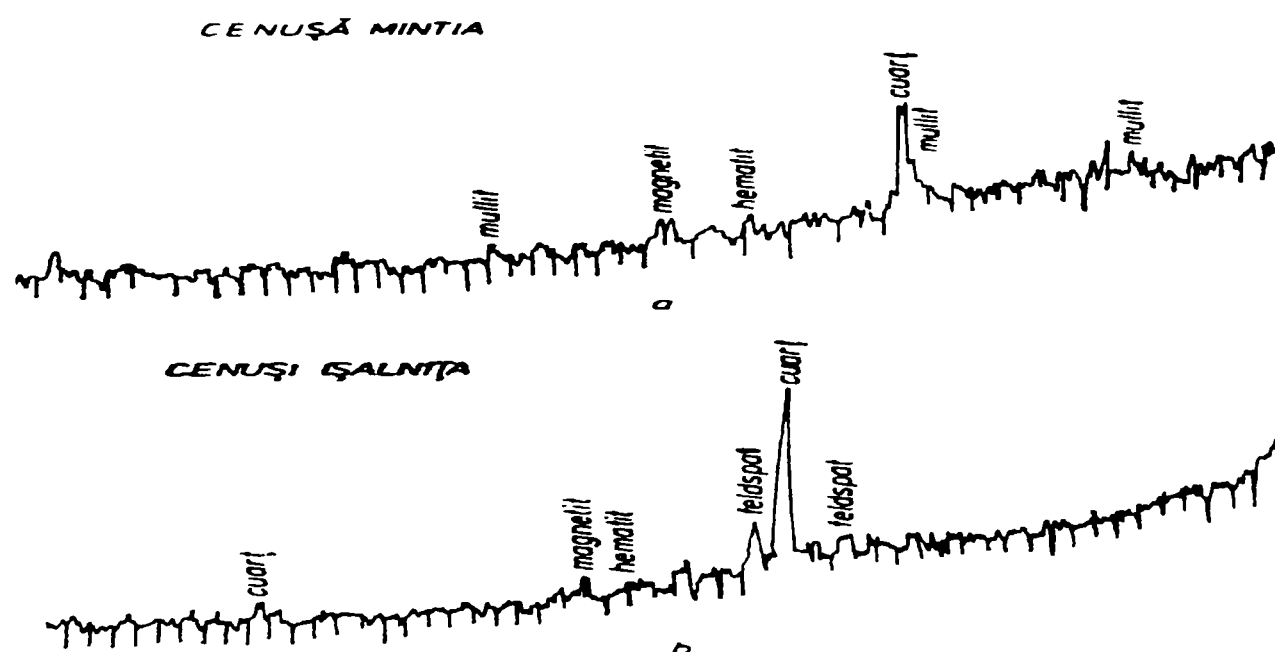


Figura 1.16. Spectre de difracție cu raze X. a-cenușă de Mintia; b-cenușă de Ișalnița.

Analizele difractometrice, cu raze X, ale căror rezultate sunt prezentate în figura 1.16., arată prezența cuarțului, mullitului, magnetitului, hematitului și feldspatului, în cantități procentuale relativ apropiate atât în cenușa de Mintia cât și în cenușa de Ișalnița.

În literatura din țară [41, 42, 43] se mai semnaleză prezența silimanitului, aluminatului și feriților de calciu, sulfatilor de calciu și de potasiu, oxizilor de calciu și magneziu.

Cercetări anterioare [39] efectuate pe cenușile de la Paroșeni și Ișalnița, menționează că spre deosebire de prima cenușă, care prezintă o compoziție mineralogică constantă, indiferent de locul prelevării – cu excepția magnetitului – cenușa de Ișalnița manifestă variații în raport cu finețea.



### c. Betoane cu conținut de cenușă de termocentrală

Importanța cenușii nu trebuie exagerată; ea nu reprezintă decât un substituent (în proporție limitată) al cimentului, nu un "diluant" sau un adaos la amestec. Cenușa conferă betonului o serie de avantaje importante și ca urmare este important să se înțeleagă rolul și influențele sale.

Caracterul variabil al proprietăților cenușii de termocentrală a fost menționat în capitolele precedente. Acesta provine din faptul că cenușa nu este un material produs special și deci nu i se pot impune cerințele unui material standardizat. Principalii factori de influență asupra caracteristicilor sunt: natura cărbunelui și modul de pulverizare al acestuia, procesul din cuptor, procesele de separare a cenușii din gazele de ardere și în special gradul de separare a particulelor în sistemul de evacuare. Chiar când acești parametri se mențin constanți, o centrală electrică care funcționează cu variații în ceea ce privește necesarul de energie produce o cenușă variabilă. Variațiile se concretizează în conținutul de fază vitroasă, conținutul de cărbune, forma particulelor și distribuția granulometrică, precum și prezența magneziei și a altor materiale și chiar culoarea. Este posibil să se îmbunătățească distribuția granulometrică a particulelor de cenușă prin clasare și măcinare.

Procesul de ardere a cărbunilor pulverizați influențează forma particulelor de cenușă. O temperatură ridicată favorizează formarea de particule sferice, dar necesitatea de a se reduce emisia de  $\text{NO}_x$  impune limitarea la o temperatură de ardere mai mică a temperaturii maxime de ardere, așa încât mineralele cu temperaturi de topire ridicate să se topească complet. O consecință a acestui fapt este diminuarea proporției de particule sferice din cenușă și de asemenea a proporției de particule mai mici de  $10 \mu\text{m}$ ; totuși proporția de particule mai mari de  $45 \mu\text{m}$  nu este influențată [44,45]. Aceste modificări acționează în sens contrar față de efectele benefice ale cenușii în beton. Deci sunt necesare schimbări în tehnologie care să satisfacă din punct de vedere al emisiei de  $\text{NO}_x$ , cât și al caracteristicilor particulelor dorite din punctul de vedere al utilizării cenușii în beton.

Trebuie totuși subliniat, că în mai multe țări se produce în mod constant cenușă de termocentrală uniformă și foarte potrivită pentru utilizarea în beton și nu există dubiu că în întreaga lume consumul de cenușă de termocentrală crește și este de așteptat să crească și mai mult. Nu există informații cu privire la o cenușă "standard" sau chiar o cenușă tipică, ca urmare, nu poate fi prezentat un ghid specific pentru utilizarea cenușii de termocentrală ca un material generic.

**Influența cenușii asupra proprietăților betonului proaspăt.** Principala influență se manifestă asupra necesarului de apă și a lucrabilității. Pentru o lucrabilitate constantă cenușa prezentă în beton determină o reducere a necesarului de apă cu 5 până la 15% , în comparație cu un amestec preparat cu ciment portland unitar și având același conținut de material liant; reducerea este mai mare în cazul amestecurilor cu rapoarte apă/ciment mai mari [44].

Un amestec de beton care conține cenușă este coeziv și are o capacitate redusă de separare. Amestecul este potrivit pentru pompare și pentru turnare în cofraj glisant; betonul cu cenușă se finisează mai ușor.

Influența cenușii asupra proprietăților betonului proaspăt este legată de forma particulelor de cenușă, majoritatea acestora sunt sferice, dure și compacte, dar o parte din particulele mari constau din sfere goale, cunoscute sub numele de cenosfere, sau au forma veziculară și neregulată.

Reducerea necesarului de apă în beton, provocată de prezența cenușii este atribuită de obicei, formei sferice a particulelor de cenușă, aceasta având un așa numit "efect rulment – lagar cu bile". Totuși sunt implicate și alte mecanisme, care pot fi preponderente. În particular ca urmare a încărcării electrice, particulele fine de cenușă sunt absorbite la suprafața particulelor de ciment. Dacă sunt prezente suficient de multe particule fine de cenușă, care să acopere suprafața particulelor de ciment, împiedicând astfel floclarea, necesarul de apă pentru o bună lucrabilitate va fi redus [46]. O cantitate de cenușă în exces față de cea necesară pentru a acoperi suprafața particulelor de ciment nu va mai avea un efect benefic asupra necesarului de apă. Desigur, reducerea necesarului de apă este mai mare pentru un conținut crescut de cenușă, numai până la aproximativ 20%. Acest efect nu este suplimentar față de cel al superplastifianților. Deci se pare că acțiunea cenușii, asemănător cu cea exercitată de superplastifianți, sub aspectul necesarului de apă, constă în dispersarea particulelor de ciment pe care sunt absorbite particulele de cenușă [46].

Referitor la prezența cărbunelui în cenușă se poate spune că un conținut mare de cărbune are influență negativă asupra lucrabilității. Variații în conținutul de cărbune pot conduce de asemenea, la comportare variabilă privind antrenarea de aer, agenții antrenați de aer fiind parțial adsorbiți de particulele poroase de cărbune.

Prezentă în amestecul de beton, cenușa de termocentrală are un efect întârziator asupra prizei, de regulă cu aproximativ o oră, determinat probabil, de degajarea de  $\text{SO}_3^{2-}$  prezent la suprafața particulelor de cenușă. Întârzierea poate constitui un avantaj când betonarea se face pe vreme caldă; în alte situații poate fi necesar un aditiv accelerator. Este întârziat numai începutul de priză, intervalul între începutul și sfârșitul prizei, nefiind afectat.

**Rezistența betonului cu cenușă.** Metoda de testare prescrisă de ASTM C 311-94a prevede măsurarea rezistențelor betoanelor conținând 20% cenușă, raportată la masa totală a liantului și stabilește un indicator de activitate. Totuși după cum deja s-a discutat reacțiile cenușei sunt influențate de proprietățile cimentului care se utilizează. De altfel, pe lângă efectul datorat reacțiilor chimice, cenușa exercită un efect fizic de îmbunătățire a microstructurii cimentului hidratat. Principala acțiune fizică este cea de depunere a particulelor de cenușă la interfața particulelor de agregat, care nu sunt prezente însă în mortarul utilizat pentru testul ASTM C 311- 94a [44].

Din aceste motive, măsurătorile nu stabilesc în mod corespunzător contribuția cenușii de termocentrală la dezvoltarea unui anumit beton în care cenușa este încorporată. Acesta este un exemplu pentru faptul că testele pe mortar sunt nepotrivite pentru a stabili influența unui anumit factor asupra betonului.

Gradul de compactitate depinde atât de cenușă, cât și de cimentul utilizat în beton; o compactitate mai bună se realizează cu un ciment portland mai grosier și o cenușă mai fină. Un efect benefic al compactității asupra rezistenței se manifestă prin reducerea volumului de aer antrenat în beton, dar principala contribuție a compactității constă în reducerea volumului porilor capilari [44].

Este important de notat că influența pozitivă a fineții mai mari a cenușii se asociază cu forma sferică a particulelor sale. Prin urmare, măcinarea cenușii, deși determină creșterea fineții ei, poate avea ca rezultat distrugerea particulelor sferice, cu creșterea în consecință a necesarului de apă din beton, datorită formei angulare a particulelor de cenușă [47].

Controlul dimensiunii particulelor de cenușă se face de regulă prin determinarea conținutului de particule mai mari de 45  $\mu\text{m}$  (sita nr. 325, după ASTM), dar acesta nu este suficient de relevant pentru reactivitatea cenușii și a contribuției ei la creșterea rezistenței betonului. De regulă aproximativ jumătate din particulele de cenușă sunt mai mici de 10  $\mu\text{m}$ , aceste particule fiind cele mai reactive [48]; pot exista totuși variații mari privind proporția lor. Reactivitatea cenușii este foarte mare când diametrul mediu al particulelor este chiar mai mic de 5  $\mu\text{m}$  sau chiar 2,5  $\mu\text{m}$ .

În ceea ce privește particulele grosiere de cenușă, Vaquier și Gibergues [49] au sugerat că aceste particule pot fi considerate ca reprezentând un "microagregat" care îmbunătățește densitatea cimentului hidratat similar cu efectul particulelor de ciment nehidratate încă. Acest efect este benefic pentru rezistență, comportarea din punct de vedere al propagării fisurilor și al rigidității. Sistemul de pori capilari care se formează poate reține mai bine apa, aceasta fiind disponibilă pentru hidratare timp îndelungat.

Conținutul de fază vitroasă al cenușii influențează puternic reactivitatea ei. În cazul cenușii de clasă C, conținutul de CaO este, de asemenea, un factor care influențează reactivitatea ei. Totuși, nu este posibilă predicția performanței unei anumite cenuși, pe baza cunoașterii acestor caracteristici și sunt necesare teste pentru aceasta; de preferat sunt testările realizate prin folosirea cimentului care se folosește efectiv împreună cu cenușa.

Valorile medii ale rezistenței determinate pe cilindri păstrați în mediu umed, la 23 °C (obținute prin determinări cu 6 cenuși de clasă F și 4 cenuși de clasă C) sunt date în tabelul 1.19. [50]. Toate amestecurile au avut un conținut de material liant de 307  $\text{kg}/\text{m}^3$ , în care cenușa a reprezentat 25%. Raportul apă/liant a fost de 0,4 – 0,45 iar tasarea amestecurilor a fost de 75 mm. Acest tabel redă și rezistența unui beton pe bază de ciment portland unitar, cu același conținut de ciment și același raport apă/ciment.

Este important de adăugat că dimensiunea maximă a granulelor de agregat a fost 9,5 mm, așa încât efectul benefic al cenușii sub aspectul ocupării spațiului din jurul granulelor de agregat grosier a fost mai mic decât ar fi putut fi în cazul unui beton obișnuit; în aceasta poate consta explicația pentru efectul aparent limitat al cenușii asupra rezistenței.

În legătură cu aceasta, trebuie arătat că deoarece densitatea cenușii este mai mică decât a cimentului portland (de regulă - 2,35 față de 3,15), pentru aceeași masă, volumul cenușii este cu aproape 30% mai mare decât acela al cimentului. Aceasta poate fi luat în considerare în determinarea compoziției betonului cu cenușă; de obicei este utilizat un conținut mai mic de agregat fin decât în betonul care conține numai ciment portland.

Alte proprietăți ale betonului, cum sunt tendința la fisurare și contracția la fisurare nu sunt influențate de prezența cenușii.

Tabelul 1.19. Rezistența la compresiune caracteristică pentru betoane cu cenușă

Materialul liant	Rezistența la compresiune (MPa), la vârstă de , zile						
	1	3	7	14	28	91	365
Ciment portland	12,1 (1750)	21,2 (3070)	28,6 (4150)	33,9 (5810)	40,1 (5810)	46,0 (6670)	51,2 (7420)
Cenușă de clasă F (25%)	7,1 (1030)	13,9 (2010)	19,4 (2820)	30,3 (4400)	30,3 (4400)	39,8 (5770)	47,3 (6860)
Cenușă de clasă C (25%)	8,9 (1290)	19,0 (2760)	24,1 (3490)	29,4 (4260)	29,4 (4260)	40,5 (5880)	45,6 (6620)

**Durabilitatea betonului cu cenușă.** Ca și rezistența, durabilitatea depinde mult de cenușa folosită.

O consecință a reacției lente a cenușii în beton este faptul că inițial betonul are o permeabilitate mai mare decât un beton preparat cu același raport apă/ciment, cu un dozaj similar de material liant, acesta fiind însă ciment portland unitar. Totuși, în timp, betonul cu cenușă ajunge să aibe o permeabilitate foarte mică [51]. Ca urmare este esențial ca betonul care conține cenușă să se conserve o perioadă de timp prelungită. Influența nefavorabilă a conservării neadecvate asupra permeabilității zonelor de exterior ale betonului este cu atât mai mare cu cât conținutul de cenușă este mai mare [52]. Acest efect este chiar mai pronunțat decât efectul cenușii asupra rezistenței betonului. Deci, nu este suficientă numai considerarea rezistenței pentru estimarea durabilității cimentului cu cenușă, în situații în care există pericolul penetrării agenților agresivi în beton.

Referitor la rezistența la atac sulfatic, trebuie notat că oxidul de aluminiu și oxidul de calciu din cenușă pot contribui la reacțiile cu sulfatul. În particular, când sunt prezenți în fază vitroasă, oxizii de aluminiu și de calciu constituie pentru mult timp o sursă pentru reacția cu sulfatii, cu formare de etringit [53]. Un raport mare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reduce, probabil, vulnerabilitatea față de atacul sulfatic [54], dar aceasta nu se poate generaliza.



Includerea de cenușă tip C în beton se pare că îmbunătățește influența lui față de medii sulfatice, în principal, probabil, prin eliberarea de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Conținutul de cenușă trebuie să fie, în general, cuprins între 25 - 40% din cantitatea totală de material liant. Nu se dispune de informații sigure cu privire la comportarea cenușii de clasă C și nu este clar nici rolul cenușii de acest tip în rezistența betonului față de sulfatați [55].

Determinări pe beton cu aer antrenat, preparat cu un raport apă/liant de 0,33 și având un conținut de 58% cenușă de clasă F (raportat la masa totală a liantului) au condus la rezultate care confirmă o rezistență bună la îngheț-dezghet [56]. Trebuie notat că, pentru betonul expus la dezghețare, ACI 318-95 [57] limitează conținutul procentual masic de cenușă sau alte puzzolane la 25 %, în cantități de până la 20 %, din masa totală a liantului, cenușa nu are efect negativ asupra rezistenței la îngheț-dezghet a betonului cu conținut de aer antrenat. Pentru proporții mari de cenușă de clasă C, s-a constatat că rezistența este afectată, probabil datorită unei creșteri a porozității cimentului întărit [58].

Bilodeau s.a. [59] au constatat că cenușa – atât de clasă F cât și de clasă C – cel puțin când este prezentă în beton în proporții mari, are ca rezultat o rezistență slabă la îngheț-dezghet, chiar în cazul în care betonul fără cenușă, din care derivă, are o rezistență bună la o asemenea solicitare. Aceasta comportare nu a fost explicată.

Datorită permeabilității reduse a betonului cu conținut de cenușă, penetrarea clorului într-un astfel de beton este redusă. Chiar în cazul unui conținut foarte ridicat de cenușă de clasă F – peste 60% din masa totală a liantului, pasivarea oțelului încastrat în mortar și riscul față de coroziune nu sunt modificate [60]. Aceasta a fost confirmată prin teste pe betoane cu conținut mare de cenușă (58% din masa totală a liantului) și raport apă/ciment cuprins între 0,27 și 0,39; acestea au prezentat o rezistență foarte bună la penetrarea clorului.

Cu toate acestea în unele țări, nu este permisă utilizarea cenușii în betoane precomprimate [44], considerându-se că, prin cărbunele conținut în cenușă, poate fi favorizată corodarea oțelului precomprimat.

Rezistența la abraziune a betonului cu conținut de cenușă de clasă F sau C nu este modificată [61] sau poate fi chiar îmbunătățită [62].

Cenușa dozată în amestec în cantitate bine determinată, este benefică sub aspectul reducerii riscului reacției alcalii-silice, mecanismul de acțiune fiind complex și insuficient elucidat. Efectele favorabile pot proveni din structura mai densă a cimentului hidratat, care frânează deplasarea ionilor, precum și din reacția preferențială a alcaliilor cu cenușa, astfel încât aceștia nu mai sunt disponibili pentru reacția cu silicea din agregat [54]. De notat că, cenușa conține ea însăși alcalii, dar practic numai aproximativ o șesime din acestea sunt solubile în apă și deci, potențial reactive, restul fiind combinate. Contribuția alcaliilor din cenușă la alcalinitatea soluției din pori pare să depindă de alcalinitatea cimentului utilizat [63]. Cenușa nu exercită un efect benefic în ceea ce privește reacția alcalii – carbonat.

## 1.2. SISTEME LIANTE CU CONȚINUT DE POLIMERI (TIP MDF)

### 1.2.1. Definiție. Clasificare.

Mentținerea competitivității betonului ca principal material de construcție a condus la două căi de dezvoltare:

- îmbunătățirea betonului obișnuit, în vederea utilizării sale în anumite domenii particulare;
- crearea de noi tipuri de betoane, cu proprietăți fizico-mecanice și/sau chimice superioare celor uzuale.

*Prima cale* se referă la realizarea unor betoane de înaltă rezistență (rezistența la compresiune  $\geq 60-100 \text{ N/mm}^2$ ) și a unor betoane speciale cum ar fi : betoane hidrotehnice, betoane pentru mediul marin, betoane rezistente la temperaturi înalte, de protecție împotriva radiațiilor, betoane aparent-decorative etc. Obținerea unor asemenea betoane este legată de diversificarea materialelor componente (în special cimenturilor și aditivilor) și de perfecționarea tehnologiilor de preparare și punere în operă.

Folosirea unor aditivi superplastifianți asigură îmbunătățirea lucrabilității betonului proaspăt realizat cu rapoarte apă/ciment reduse, precum și a rezistențelor mecanice, a impermeabilității și a comportării la îngheț-dezghet pentru betonul întărit.

În domeniul tehnologiei betonului, îmbunătățiri substanțiale se vor obține, între altele prin: asocierea amestecării prin malaxare mecanică cu utilizarea ultrasunetelor, rezultând o creștere însemnată a rezistențelor mecanice (de aproape trei ori); compactarea energetică prin vibrare electronică și revibrare, ceea ce duce la o creștere a rezistențelor mecanice și a compactității, precum și o reducere a deformațiilor din contracție și curgere lentă; întărirea foarte rapidă a betonului prin tratament hidro/barotermal.

*Cea de a doua cale*, crearea de noi tipuri de betoane, a dus la rezultate uneori spectaculoase; s-au studiat, realizat și folosit în practică noi tipuri de betoane :

- betoane ușoare: cu agregate ușoare poroase – naturale sau artificiale, macroporoase, celulare, autoclavizate;
- betoane cu armare dispersă (armate cu fibră de oțel, de sticlă etc.);
- betoane cu polimeri (cu adaos de polimeri la ciment; numai cu polimeri; betoane de ciment impregnate cu monomeri care se polimerizează în masa betonului)



Dintre acestea, betoanele cu polimeri, deși au un cost relativ ridicat, prezintă, față de betonul clasic, avantaje importante, sub aspectul rezistențelor sporite la întindere, uzură și atac chimic precum și impermeabilitate ridicată.

Betoanele cu polimeri rezultă prin adăugarea la prepararea betonului sau la betonul întărit a unor polimeri, care modifică în mod sensibil caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale materialului compozit. În funcție de particularitățile tehnologice, cât și de conținutul de polimeri, aceste materiale se pot clasifica astfel:

**1) Betoane cu polimeri pentru acoperiri (AP) :**

- superficiale (vopsiri sau înveliri superficiale) ;
- în grosime ;

**2) Betoane cu polimeri propriu-zise (BPP) :**

- betoane de ciment cu polimeri (BCP) ;
- betoane cu polimeri, fără ciment (BP) ;

**3) Betoane cu polimeri impregnate și polimerizate (BIP)**

*Acoperirile cu polimeri (AP)* se realizează în scopul îmbunătățirii caracteristicilor fizico-mecanice ale suprafețelor betoanelor utilizate în condiții speciale de exploatare, cât și pentru lipirea, repararea și protecția diverselor elemente de construcții. Întrucât polimerii utilizați ca acoperiri pătrund în masa elementelor de beton, ei nu modifică proprietățile fizico-mecanice și chimice ale betonului din interiorul elementului.

*Betoanele cu polimeri propriu-zise (BPP)* se realizează fie prin adăugarea, în diverse proporții, de polimeri la prepararea betoanelor de ciment uzuale (BCP), fie prin folosirea polimerului ca liant unic la prepararea betonului (BP). În ambele cazuri, se obțin materiale cu proprietăți deosebite față de betonul obișnuit. Betoanele de ciment cu polimeri (BCP) se obțin prin adăugarea la preparare a unui compus macromolecular, rezultând un compus cu proprietăți modificate față de betoanele obișnuite. Aceste materiale au primit diverse denumiri cum ar fi : betoane cu rășini sintetice, betoane cu latexuri, latex-ciment, plastoben etc. În betoanele de ciment cu polimeri, liantul mineral constituie partea preponderentă, iar liantul organic este în cantități mai mici (polimer/ciment <1), formând împreună un liant complex .

*Betonul impregnat și polimerizat (BIP)* rezultă din beton uzual, întărit în condiții normale prin impregnare cu un monomer, care este apoi supus unui tratament termic sau radiațiilor, în scopul polimerizării monomerului ( polimerizare în “situ”); noul material are caracteristici cu mult superioare betonului obișnuit. În mod curent mortarele și betoanele impregnate cu polimeri sunt mai greu utilizabile ca materiale de construcții, iar dezvoltarea lor nu este urmărită în mod susținut din motive cum sunt :

- procesare complicată - presupune un consum mare de energie termică în procesele de uscare și polimerizare a componentei organice din mortare și betoane cu consecința creșterii costului;
- pentru performanțe comparabile cu acelea ale mortarelor și betoanelor modificate cu polimeri, balanța cost – performanță este ridicată;

- controlul calitativ dificil (pentru măsurarea cu acuratețe a adâncimii de impregnare cu polimer).

În ultimile decenii, eforturile privind crearea de sortimente noi de materiale pe bază de lianți anorganici și polimeri organici care să înlocuiească atât materialele de construcție clasice cât și materiale ceramice, plastice și chiar metale, au condus la descoperirea așa-numitelor cimenturi lipsite de macro-defecte (MDF cements) de către Birchall și colab. în 1981 [64]. Având în vedere că porozitatea și distribuția de pori sunt factori responsabili pentru multe limitări ale proprietăților pastelor de ciment portland normal, s-a urmărit diminuarea porozității prin reducerea cantității de apă utilizată la procesare și prin presarea la cald a pastelor de ciment. Deși presarea la cald a pastelor de ciment a condus la rezistențe superioare, obținerea unor astfel de produse în cantități mari nu este ușor fezabilă. Ca urmare, cercetările s-au orientat către obținerea de materiale din structura cărora să lipsească porii mari și /sau microfisurile, care în mod uzual sunt prezente în pastele întărite (mortarele și betoanele) de ciment, preparate prin tehnologii convenționale. Asocierea lianților minerali – ciment portland, ciment aluminos, sau alte tipuri de cimenturi – cu polimeri organici, cu considerarea și a unor tehnici de procesare corespunzătoare, asigură obținerea unor materiale denumite generic compozite de tip MDF (Macro-Defect-Free) [64].

### 1.2.2. Materiale componente

În realizarea unor betoane/mortare cu polimeri și a unor mase liante de tip MDF, un rol hotărâtor are componentul liant complex, constituit dintr-un liant mineral (ciment portland, ciment aluminos, alți lianți minerali) și unul sau chiar mai mulți constituenți organici, din categoria substanțelor polimere. Pe lângă aceștia mai intervin apa de amestecare, agregatele și în anumite cazuri adaosurile.

Întrucât celelalte componente s-au descris în capitolul anterior, în continuare se vor prezenta polimerii.

#### 1.2.2.1. Polimeri organici

*Definire. Clasificare.* Compușii macromoleculari sunt substanțe alcătuite din molecule uriașe care au masa moleculară cuprinsă între câteva mii și câteva milioane.

Polimerii se deosebesc între ei prin natura merilor, iar în cadrul unei serii polimer – omoloagă, prin gradul de polimerizare, de la care o anumită proprietate fizică nu se mai modifică sensibil odată cu variația sa.

Substanțele macromoleculare pot fi clasificate după diferite criterii [65].

a) Pe baza condițiilor de obținere pot fi împărțite în:

- naturale, cum ar fi: cauciucul natural, gutaperca (hidrocarburi); celuloza, amidonul, glicogenul, pectina, guma-arabică, agar-agarul

- (polizaharide), cazeina, gelatina, hemoglobinele, fibroina, cheratina (albumine), acizi nucleici (polimeri heterocatenari, care conțin C, O, P, în catena principală);
- derivate sau artificiale, obținute prin modificarea chimică a celor naturale; astfel se obține vâscoza sau celulozoidul – din celuloză, galalitul-din cazeină ;
  - sintetice, obținute prin sinteză din substanțe cu moleculă mică; în această clasă intră cauciucurile, materialele plastice și firele sintetice, de compoziție chimică variată.
- b) După criteriul structurii macromoleculelor polimerii pot fi cu structură:
- liniară, în care fiecare macromoleculă constă dintr-un lanț (catenă) filiform;
  - ramificată – conțin macromolecule constituite din catene ramificate ;
  - reticulară sau tridimensională: la unii polimeri catenele sunt legate chimic, prin punți constituite din meri sau alți agenți de legătură, formând o carcasă spațială comună ;
  - bidimensională, stratificată a polimerilor, caracterizată prin aceea că toți atomii situați într-un strat de grosime apropiată dimensiunilor atomice sunt legați între ei prin legături chimice neexistând legături chimice între straturi , adică în cea de-a treia dimensiune.
- c) Pe baza proprietăților termo-mecanice se împart în:
- elastomeri sau cauciucuri – materiale care prezintă o elasticitate înaltă la temperatură normală;
  - materiale plastice – care pot fi prelucrate la cald, în vederea obținerii pieselor rigide de forma dorită;
  - substanțe macromoleculare, care pot fi filate ( trase în fire sau fibre ), în vederea obținerii monofirelor sau fibrelor rezistente din punct de vedere mecanic și termic.
- d) Din punct de vedere chimic, clasificarea pornește fie de la compoziția chimică a produsului macromolecular, fie de la tipul reacției prin care se formează compusul macromolecular din substanțe de plecare cu molecule mici (monomeri).

Reacțiile care duc la formarea substanțelor macromoleculare sunt reacții de polimerizare și reacții de policondesare.

Polimerii se caracterizează prin flexibilitatea catenelor, densitate aparentă și conductivitate termică care variază în limite largi, coeficient de dilatație mare, rezistență chimică în general bună, rezistență scăzută la temperatură, rezistențe mecanice apreciabile la solicitări statice. În chimia macromoleculelor se deosebesc reacții ale grupelor funcționale, de degradare – hidroliză fiind cea mai frecventă și de reticulare – cu importanță practică pentru obținerea unor produse cu proprietăți mai bune.

### 1.2.2.2. Alte materiale componente

*Apa* de amestecare trebuie să satisfacă aceleași condiții ca și cea pentru betoanele/mortarele obișnuite. Cantitatea de apă folosită corespunde, în general raportului apă/ciment necesar hidratării complete a cimentului și asigurării unei anumite lucrabilități.

*Agregatele* folosite la betoanele de ciment cu polimeri sunt de natură minerală, în special naturale grele și trebuie să satisfacă condițiile de calitate prevăzute pentru cele folosite la betoanele obișnuite. Sunt indicate următoarele agregate: agregat cuarțos de carieră, agregat concasat – criblură de andezit bazaltic, agregat de balastieră ca agregat suplimentar. Un rol important în betoanele cu polimeri îi revine filerului de granulație 0,04 – 0,2 mm, provenind din: nisip cuarțos spălat, făină de cuarț obținută prin măcinarea nisipului și pietrișului, andezit bazaltic măcinat etc. Filerul asigură umplerea golurilor dintre granulele mari ale agregatului și poate înlocui parțial polimerul, care are un cost mult mai ridicat; contribuie astfel, la obținerea unui material omogen, cu proprietăți relativ uniforme la nivelul microstructurii în toată masa betonului. Filerul contribuie de asemenea, la evitarea segregării componentelor amestecului proaspăt îmbunătățind lucrabilitatea betonului [66].

*Adaosurile* cele mai folosite și necesare sunt stabilizatorii amestecurilor. Necesitatea de a stabiliza amestecurile de dispersii apoase de polimeri și lianți minerali este impusă de acțiunea coagulantă a ionilor care apar în apă în timpul întăririi lianților minerali și de faptul că sarcina electrică a celor două tipuri de lianți poate să fie diferită ceea ce face să se producă coagularea. În scopul preîntâmpinării coagularii amestecurilor formate din dispersii apoase de polimeri și ciment se folosesc:

- coloizi și substanțe superficial-active, ca proteinele (albumina, gelatina, cazeina sau sărurile lor), eterii celulozei (metil și etil celuloza, carboxi-metil-celuloza), alcoolul polivinilic, acizii sulfonici (saprotonina), cât și substanțe accleratoare de întărire, cum este clorura de calciu;
- electroliți, cum sunt hidroxidul de sodiu și de potasiu, carbonați și bicarbonați, silicați, fosfați metalelor monovalente și ai amoniului;
- amestecuri formate din substanțele menționate.

### 1.2.3. Proprietăți ale unor mase lipsite de macro-defecte (MDF)

Formarea și dezvoltarea structurii și a proprietăților materialelor liante cu porozitate foarte scăzută – cum sunt materialele de tip MDF – sunt influențate hotărâtor de porozitatea inițială [67] care depinde de presiunea de compactare și doar în mică măsură de raportul apă/ciment. Xu și colab.[67] au realizat o modelare fizică a procesului de hidratare din paste de liante, caracteristice

sistemelor cu porozitate mică, modificând ecuațiile bazate pe teoria lui Powers asupra întăririi. După autorii citați, modelul lui Powers (conform căruia cu cât raportul dintre volumul noilor formațiuni hidratate și spațiul disponibil – așa numitul raport gel/spațiu - este mai mare, cu atât, structural sistemul va fi mai compact) nu este aplicabil pentru paste de ciment cu porozitate foarte scăzută. Ei apreciază că deși rezistența maselor cu porozitate foarte scăzută crește rapid până la 7 zile de întărire, cantitatea mare de ciment nehidratat existent în structura întărită poate fi nefavorabilă pentru stabilitatea și durabilitatea acestor materiale.

Investigarea unor mase MDF pe bază de ciment portland preparate cu diferite rapoarte apă/ciment [68] a evidențiat rezistențe la încovoiere importante pentru probe cu hidroxipropil-metil celuloză (de 35-65 N/mm<sup>2</sup>) sau poliacrilamidă (de cca. 70 N/mm<sup>2</sup>) în corelare cu porozitatea totală (de cca. 18-30%) și mai ales, cu dimensiunea maximă a porilor (de cca. 200-20 μm).

Cea mai mare parte a datelor experimentale existente pentru mase de tip MDF, au reliefat rolul important pe care îl are porozitatea în rezistența mecanică a structurii de întărire care se dezvoltă în asemenea mase. Datele prezentate în figura 1.17. [69] sunt edificatoare în acest sens.

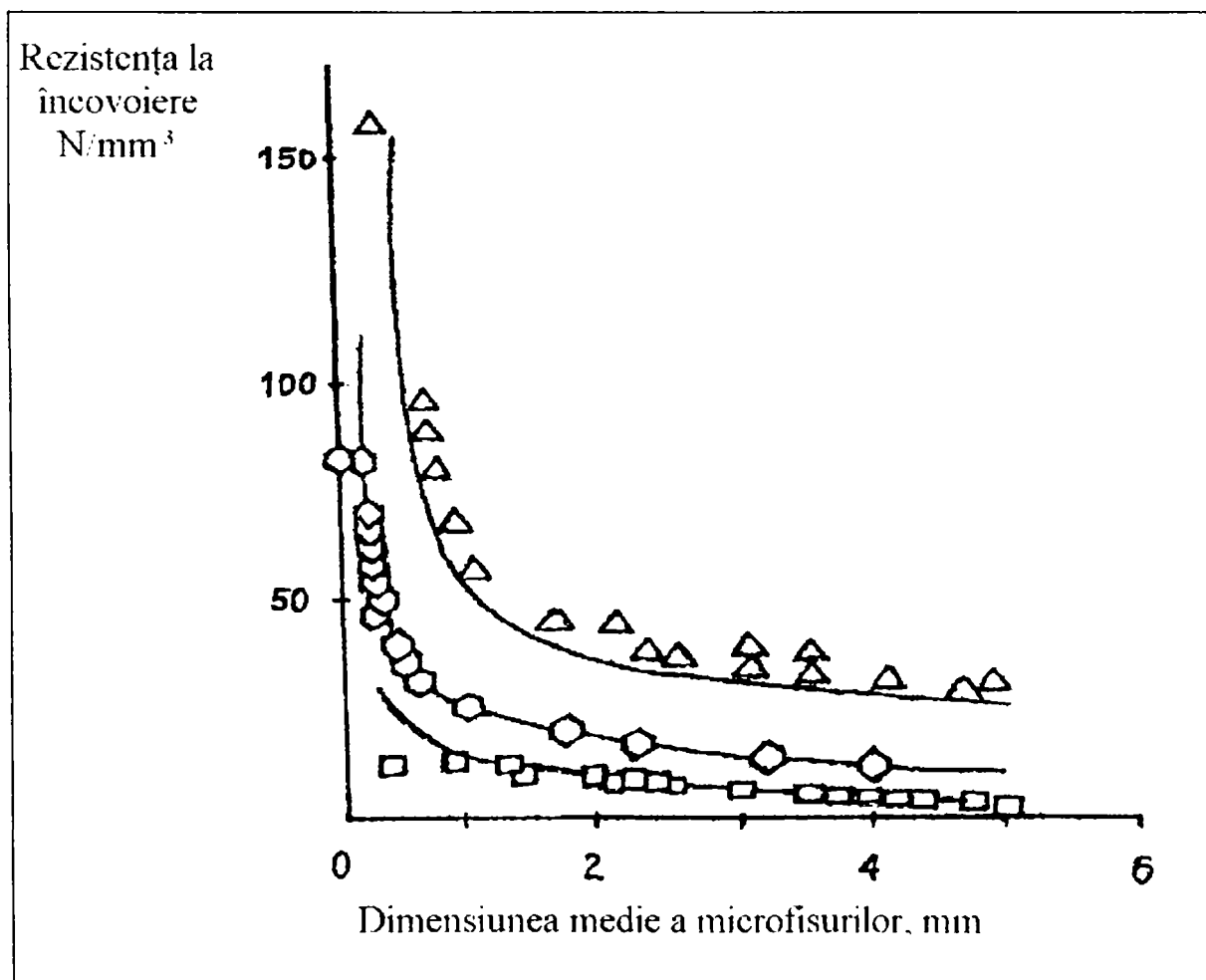


Figura 1.17. Evoluția rezistenței la încovoiere în funcție de dimensiunea medie a microfisurilor, pentru : - pasta de ciment portland - □ ;  
-masa MDF cu ciment portland - ○ ; - masa cu ciment aluminos - Δ;



Se remarcă rezistența la încovoiere de aproape două ori mai mare, în cazul maselor MDF cu ciment aluminos, comparativ cu a celor pe bază de ciment portland, pentru dimensiuni comparabile ale microfisurilor, precum și evoluția mult diferită a rezistențelor mecanice, în domeniul de dimensiuni ale microfisurilor mai mici de 1 mm, pentru masele tip MDF - pe de o parte și pentru pasta de ciment portland, întărită – pe de altă parte. Aceasta arată foarte clar că rezistențele foarte mari la încovoiere ale maselor de tip MDF nu sunt numai rezultatul reducerii dimensiunilor microfisurilor, în asemenea mase, ci și al contribuției proprii a polimerului, atât prin acțiunea de densificare a masei liante, cât și prin interacțiunile chimice în care este implicat în corelare și cu natura liantului mineral.

Sintetizând informațiile furnizate de lucrările [70-82], referitoare la mase de tip MDF pe bază de ciment aluminos și polimeri ai alcoolului polivinilic, poliacetatului de vinil, hidroxil-metil celulozei se constată că :

- Prezența polimerilor determină creșteri spectaculoase ale rezistenței la încovoiere, cuprinse între 50 și 425 %, porozitatea totală fiind foarte scăzută 0,5 –9% iar volumul porilor mai mari de 15 μm foarte scăzut 0,1 –0,7 %;
- Hidroxipropil-metil celuloza exercită o influență favorabilă asupra rezistenței la încovoiere , în condiții de rapoarte a/c foarte scăzute 0,14-0,16 ; creșterea raportului a/c la 0,19 nu afectează rezistențele, dacă cimentul folosit este constituit din fracție foarte fină (~8 μm), ceea ce evidențiază importanța pe care dispersia granulometrică a cimentului o are în dezvoltarea unor rezistențe mecanice superioare;
- Alcoolul polivinilic parțial hidrolizat (grad de hidroliză 88-95 ) exercită o influență pozitivă mai accentuată, determinând creșterile cele mai importante ale rezistențelor la încovoiere – cuprinse între 50 - 425%, pentru rapoarte a/c = 0,10 – 0,14;
- Poliacetatul de vinil favorizează creșteri ale rezistenței cu 125 până la 250% pentru rapoarte a/c de 0,24 – 0,18.

Rezultă că fără o diminuare importantă a raportului apă/ciment, rezistențele mecanice ale maselor liante organo-minerale aluminoase sunt superioare compoziției etalon.

Datorită porozității aproape nule, masele de tip MDF prezintă un comportament dielectric care nu este afectat, chiar în condiții de până la 60% umiditate relativă; și la aprox. 98% umiditate relativă, comportamentul dielectric rămâne destul de bun pentru mase de tip MDF bine procesate, care asigură un grad mare de compactare și absorbție a apei redusă.

Deși prezintă rezistențe la încovoiere ridicate, masele de tip MDF sunt în general fragile, așa cum se relevă și din datele tabelului 1.20., indicii de duritate egali cu unitatea, caracterizând materialele perfect fragile. Tot în tabel se dau și alte proprietăți ale unor mase de tip MDF pe bază de ciment aluminos [83].



Introducerea la prepararea maselor de tip MDF pe bază de ciment aluminos, a unui material granular sau fibros, pe lângă ciment și polimer, poate influența favorabil proprietățile mecanice sau de altă natură ale acestora. Adăugarea de microsfere de sticlă la o masă de ciment aluminos și alcool polivinilic induce modificări în proprietățile dielectrice, în sensul scăderii constantei dielectrice, așa după cum sugerează unele date din lucrarea [84], prelucrate în figura 1.18. Diagrama relevă faptul că pentru un adaos de 40 % vol. de microsfere, constanta dielectrică scade la o valoare care reprezintă aproximativ jumătate din valoarea probei etalon (fără microsfere).

Tabelul 1.20. Proprietăți ale unor mase de tip MDF

Nr. crt.	Proprietatea	U.M.	Masa MDF	Sursa bibliografică
1.	Energia de impact	$\text{kJ/m}^2$	3,46	[84]
2.	Indici de duritate ( $I_5$ ; $I_{10}$ ; $I_{20}$ ; $I_{30}$ ; $I_{50}$ ; $I_{100}$ )	-	1	
3.	Energia de rupere	$\text{kJ/m}^2$	0,039	
4.	Densitatea	$\text{kg/m}^3$	2500	[83]
5.	Permeabilitatea ( cu oxigen )	m/s	$10^{-16}$	
6.	Rezistivitatea de volum	$\Omega/\text{cm}$	$10^9 - 10^{11}$	
7.	Coeficientul lui Poisson	-	0.2	
8.	Rigiditatea dielectrică	kV/mm	9	
9.	Atenuarea	dB	50	

Materialele de tip MDF, pe bază de ciment portland sau aluminos sunt sensibile la umiditate, la expunere în mediu umed proprietățile lor mecanice diminuând – rezistența la încovoiere scade cu cca 20-40 % sau chiar mai mult, comparativ cu rezistența aceluși mase în mediu uscat [74, 76, 85]. Influența negativă a umidității se amplifică cu creșterea proporției de polimer din compoziția liantă și cu umiditatea mediului.

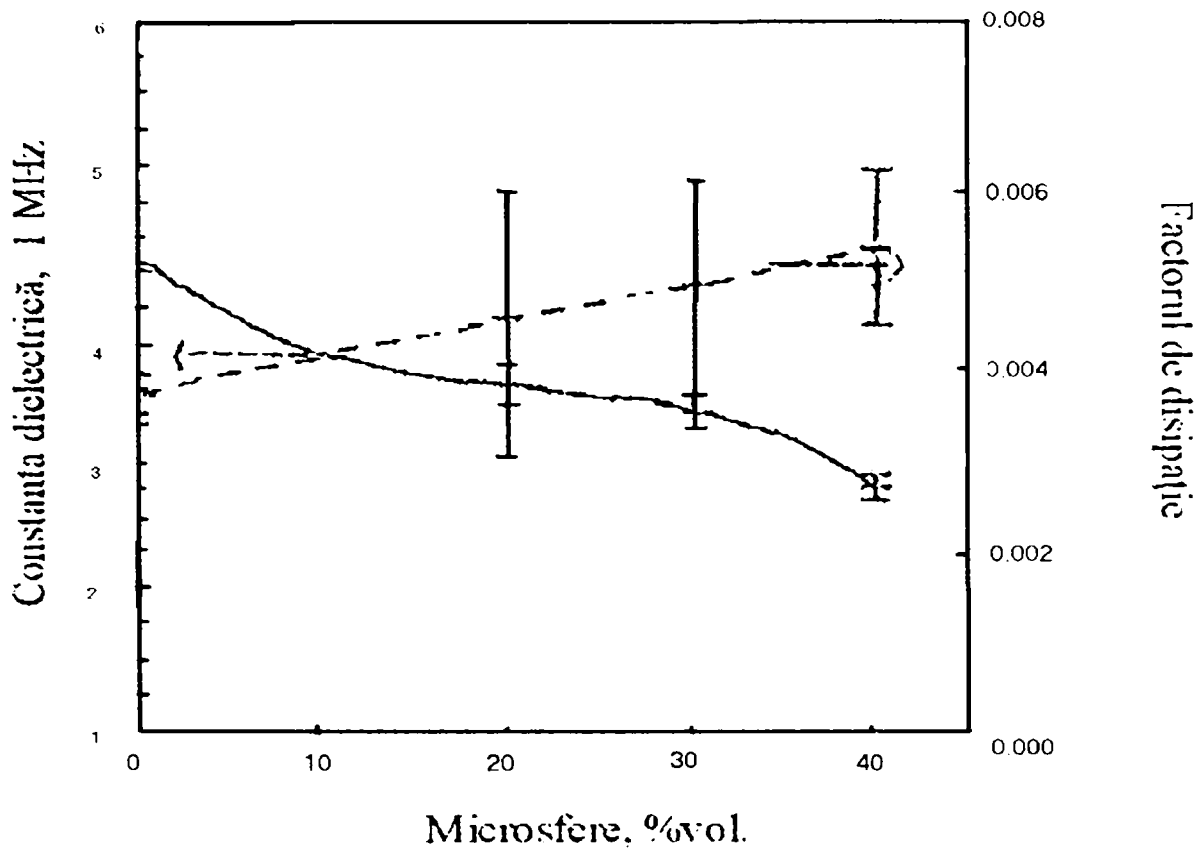


Figura 1.18. Efectul adăsurilor de microsferă cavernoasă asupra constantei dielectrice și asupra factorului de disipație în compozitele pe bază de ciment superaluminos și alcool polivinilic.

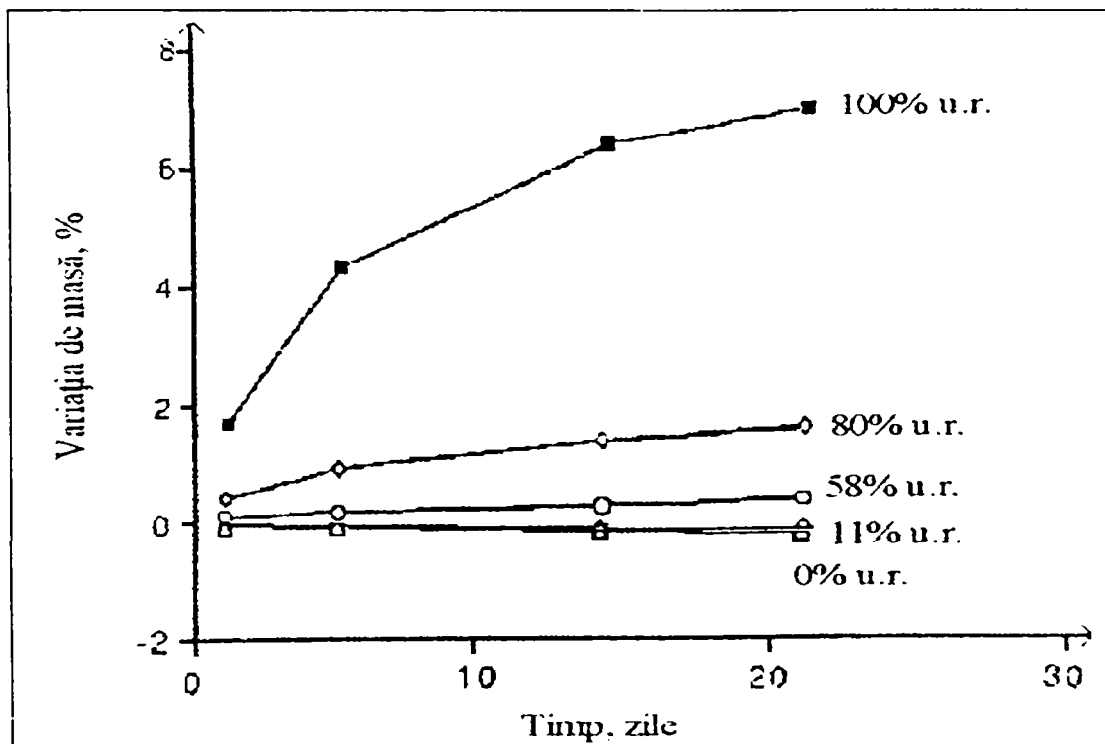


Figura 1.19. Efectul ciclurilor păstrare în aer-păstrare în mediu umed asupra rezistențelor la încovoiere și asupra modulului de elasticitate pentru un compozit de tip MDF (ciment portland de tip I cu poliamicamidă)

Prin expunere alternativă și repetată, în mediu umed și uscat, stabilitatea maselor pe bază de ciment portland față de mediul umed pare să se amelioreze, în sensul că rezistențele mecanice ale probelor păstrate în mediu umed cresc, întrucâtva pe o durată limitată, în timp ce pentru probele păstrate în mediu uscat, acestea rămân practic neschimbate așa după cum se observă din figura 1.19. [85].

Pentru îmbunătățirea stabilității maselor de tip MDF față de mediul umed s-au încercat diferite procedee ca: presarea la cald asociată cu uscarea ulterioară introducerea la preparare a unor substanțe capabile să formeze punți de legătură suplimentare între lanțurile polimere, introducerea unor agenți de cuplare de tip organo-silani.

Umiditatea determină umflarea polimerului nereacționat și dizolvarea zonei interfazice care se formează la interfața polimer/ciment în cursul întăririi sistemului ciment aluminos-apă. Viteza cu care apa difuzează la suprafață poate fi determinantă pentru rezistență. Această acțiune a umidității legată de prezența polimerului, se adaugă la influența negativă a acesteia asupra evoluției rezistențelor mecanice ale cimentului aluminos ca atare, prin favorizarea fenomenelor de conversie a compușilor hidroaluminatici ( $C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6$ ). În timp ce umflarea polimerului nereacționat poate fi reversibilă (prin uscarea probei), dizolvarea zonei interfazice este un proces ireversibil.

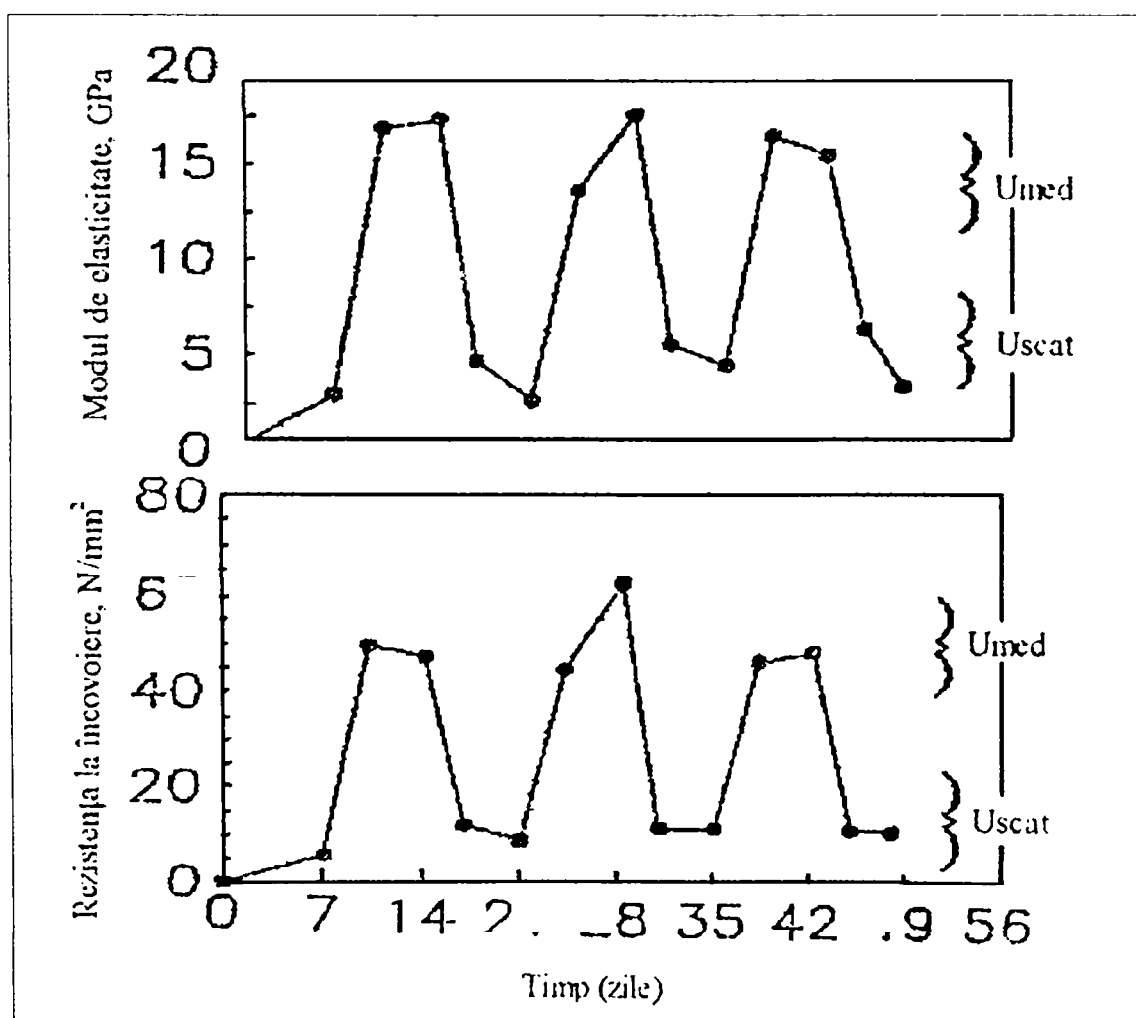


Figura 1.20. Efectul umidității relative asupra variației de masă a unui material tip MDF pe bază de ciment aluminos și alcool polivinilic în funcție de timp

Lewis și colaboratorii [86] printr-un studiu foarte laborios, au demonstrat că numai zonele polimere facilitează transportul umidității în sistemul compozit, evidențiind, de asemenea, existența unei corelații între proporția de apă absorbită și conținutul de polimer din sistem, în directă dependență cu umiditatea mediului. Absorbția de apă crește, după cum se constată și din figura 1.20., paralel cu creșterea umidității mediului în care probele sunt expuse. În timp, absorbția apei crește de asemenea, mai accentuat pentru mediul saturat în umiditate.

În condiții de păstrare în apă, compozitele de tip MDF cu conținut de ciment aluminos și poliacetat de vinil, își modifică anumite proprietăți astfel:

- o diminuare continuă a masei probelor, paralel cu creșterea duratei de păstrare în apă, explicabilă prin solubilizarea parțială a polimerului – alcool polivinilic, rezultat prin hidroliza poliacetatului (datorată fracțiunii care nu a interacționat cu componentul mineral);

- o creștere a dimensiunilor caracteristice ale probelor, explicabilă printr-un fenomen de umflare a componentei polimere, prin penetrarea apei între lanțurile macromoleculor;

- scăderea rezistenței la încovoiere, paralel cu scăderea masei și creșterea expansiunii liniare; după 28 zile de menținere în apă, rezistențele mecanice diminuează drastic, dar scăderile în continuare, par a se atenua.

Răspunzătoare pentru fenomenele de expansiune și pierdere de masă la păstrarea în apă a maselor MDF, cu degradarea acestora, se consideră a fi faza polimeră, în general, dar în mod deosebit, fracțiunea de polimer nereacționat. Deși absorb apă, atât polimerul existent nereacționat, cât și zona interfazic - formată din produși de hidratare ai cimentului și din polimer, intim amestecați sau chiar reacționați – totuși se pare că polimerul nereacționat are o afinitate față de apă și este responsabil, în principal, pentru sensibilitatea maselor MDF, în condiții de umiditate [87].

Stabilitatea în mediu umed a maselor MDF cu ciment aluminos poate fi îmbunătățită ca și în cazul MDF cu ciment portland, prin unele metode ca: presarea la cald cu încălzirea ușoară a probelor, adăugarea în sistem a unor substanțe care să contribuie la reticularea polimerului diminuând solubilitatea sa.

Concluzionând: caracteristicile maselor liante în stare proaspătă sau în stare întărită sunt sensibil influențate de prezența polimerilor astfel: reducerea raportului apă/ciment, creșterea conținutului de aer, lungirea timpului de priză, creșterea rezistențelor mecanice la păstrarea în aer, scăderea rezistențelor mecanice la păstrarea în mediu umed sau în apă, deformații mai mari, comportare superioară la acțiunea solicitărilor dinamice (uzură, șoc), foarte bună aderență, comportare bună la acțiunea factorilor agresivi (apă de mare, produse petroliere, soluții alcaline sau acide, carbonatare, îngheț-dezghet). Masele liante lipsite de macro-defecte se remarcă prin: rezistențe la încovoiere foarte ridicate ( $35 - 70 \text{ N/mm}^2$  pentru probe pe bază de ciment portland și peste  $70 \text{ N/mm}^2$  pentru probe pe bază de ciment aluminos), bun comportament dielectric, permeabilitate scăzută, factor de atenuare

ridicat. Deși prezintă o serie de caracteristici care le recomandă pentru încadrarea în categoria ceramicilor liante chimic, totuși masele de tip MDF sunt în general fragile și prezintă sensibilitate la mediu umed destul de ridicată pentru diminuarea căreia s-au încercat diverse procedee (enumerare mai sus).

#### 1.2.4. Implicarea polimerilor organici în procesele fizico-chimice din sistemul ciment portland – apă

##### 1.2.4.1. Mecanisme ale proceselor de interacție . Elemente de cinetică.

Montanaro și colaboratorii [88] au pus în evidență efectul întârziator al unor polimeri: un polimer acrilic și un copolimer etilen-vinil acetat-clorură de vinil, în stadii inițiale ale hidratării cimentului portland uzual, folosind analiza calorimetrică diferențială (DSC). Rezultatele investigațiilor prezentate în figura 1.21., sugerează că adaosul de polimer acrilic determină diminuarea intensității procesului de hidratare – hidroliză, fenomen confirmat de scăderea ariei efectului specific  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  la  $470^\circ\text{C}$  cu 55% la 3 zile și cu 70% la 28 zile comparativ cu mortarul etalon.

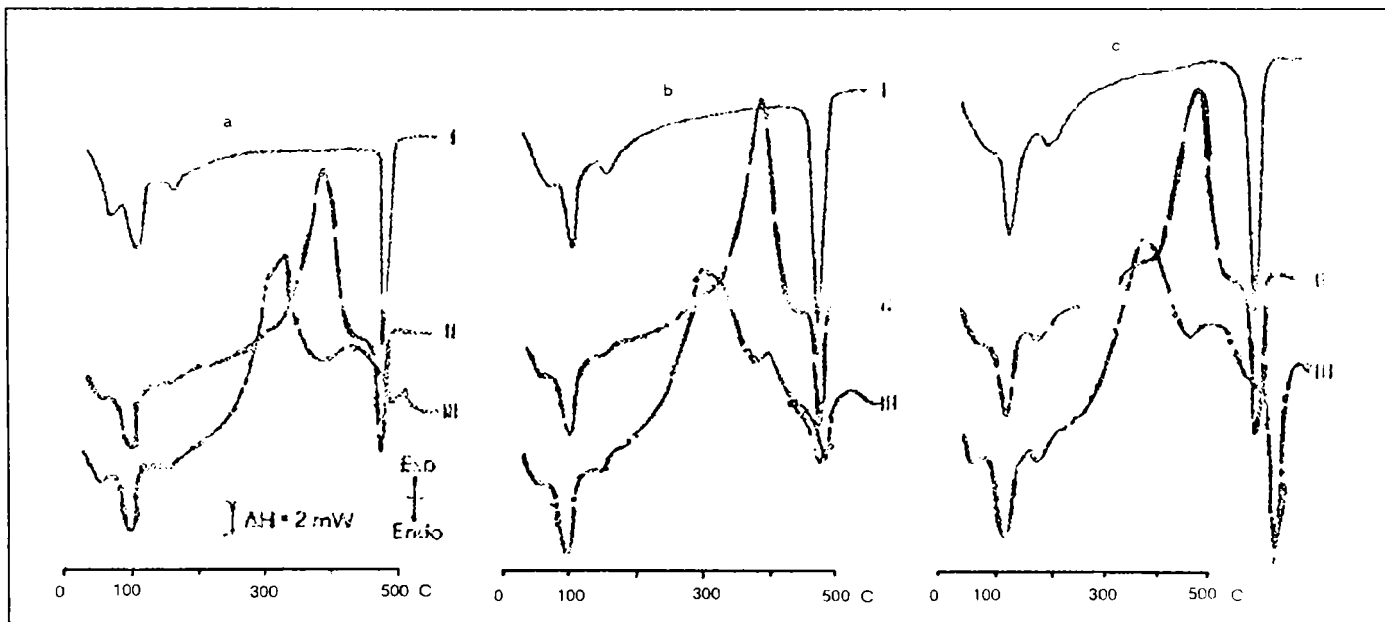


Figura 1.21. Curbe DSC, obținute pentru un mortar de ciment etalon – I, mortar de ciment cu polimer acrilic - II și mortar de ciment cu copolimer -III, după: a)-3 zile, b) – 7zile, c) – 28 zile

În plus s-a arătat că polimerul acrilic favorizează transformarea etringitului în hidromonosulfataluminat (la 3 zile efectul la  $160^\circ\text{C}$  este slab dar el se amplifică). Creșterea ariei efectului de la  $100^\circ\text{C}$  este atribuită dezvoltării gradate de faze C-S-H. Adaosul de copolimer etilen-vinil acetat-clorură de vinil are o influență și mai pronunțată asupra hidratării. Pentru primele 7 zile de hidratare, viteza de formare a C-S-H, CH, etringitului și hidromono-

sulfataluminatului de calciu a fost mult diminuată comparativ cu proba etalon (III față de I, în figura 1.22. a și b), pentru ca la 28 de zile diferența să se atenueze. O asemenea influență se confirmă prin analiza ariilor specifice CH; acestea reprezintă : 10% - la 3 zile, 20% la 7 zile și 85 % - după 28 zile în raport cu aria efectului CH din proba etalon.

Cercetări efectuate în anii '70 asupra mecanismului hidratării cimentului portland în prezența poliacetatului de vinil [66] au permis formularea următoarelor etape ale proceselor :

- într-o primă etapă, cimentul absoarbe apa din emulsia de polimer hidratându-se ca rezultat al reacțiilor de hidratare se dezvoltă structuri de coagulare-cristalizare;
- în a doua etapă intervin și procese de coagulare a emulsiei de poliacetat de vinil, care, de asemenea formează o structură proprie;
- în continuare au loc fenomene de structurare, cristalele mici se unesc între ele formând faze cristaline care se întrepătrund, generând două faze structurale, reprezentate – una prin rețeaua tridimensională a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  din ciment, iar a doua – prin rețele spațiale ale poliacetatului de vinil, rețele care sunt dispuse în golurile scheletului tridimensional al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  așa cum se ilustrează schematic în figura 1.22. [66].

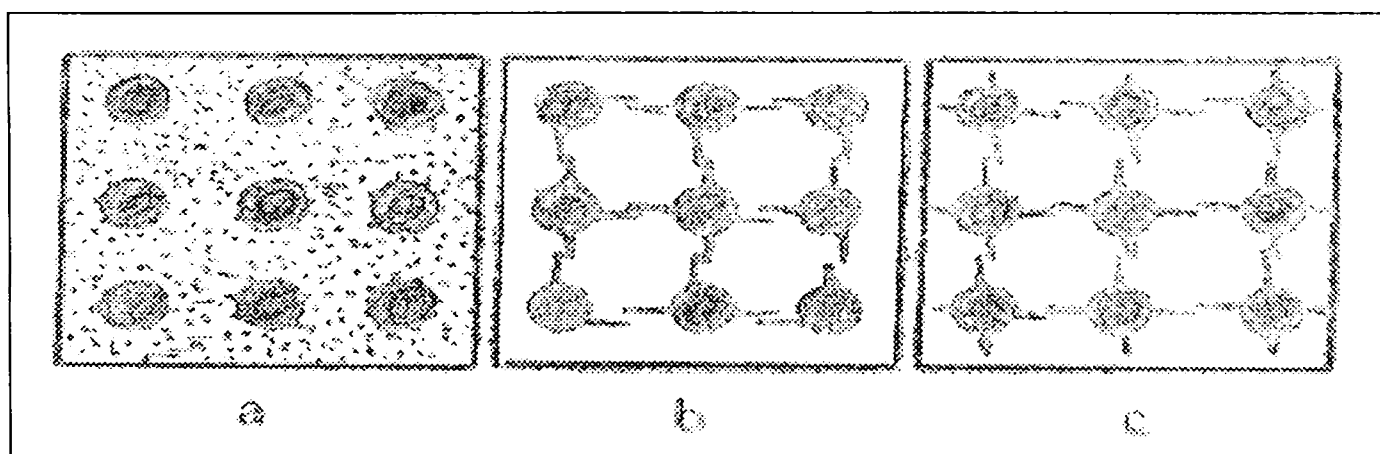


Figura 1.22. Schema etapelor mecanismului de hidratare a cimentului portland în prezența poliacetatului de vinil: a-etapa 1; b – etapa 2; c –etapa 3

Ulterior, Chandra și Flodin [89], referindu-se la mecanismul interacțiilor în sistemul ciment portland-polimer-apă, prin sinteza mai multor date existente în literatura de specialitate, au formulat două teorii.

După prima teorie, în timpul hidratării, grupările hidrofile ale polimerului se orientează către faza apoasă, în timp ce grupările hidrofobe se orientează către faza gazoasă - aerul din porii neumpluți cu apă. La uscare apa se îndepărtează și particulele hidrofobe suferă un proces de coalescență, finalizat cu formarea de filme polimere. În sprijinul acestei ipoteze Schultz (citat în [90]) arată că dispersia



de polimer acoperă particulele de ciment care se hidratează inclusiv pe baza apei de dispersie. Noile formațiuni cristaline vor fi înconjurate de pelicula de polimer formată, ele sunt legate printr-o punte asemănătoare unei membrane elastice, formată din polimeri. Structura continuă este dată de polimeri. Griffiths (citată în [90]) a ajuns la concluzia că la amestecarea dispersiei de polimer cu cimentul, cimentul absoarbe apa (din dispersie) hidratându-se. Se formează astfel două faze structurale care se întrepătrund. Cercetări ulterioare făcute de Geist (citată în [90]) au condus la concluzii similare, evidențiind atât influența raportului polimer/ciment, cât și faptul că la o anumită valoare a acestui raport are loc trecerea de la un tip de structură la altul.

În a doua teorie este susținută existența unor interacții ale polimerului cu fazele anhidre ale cimentului Portland și/sau hidrocompuzii săi, cu formarea alături de fazele minerale hidratate și a unor faze organo-minerale [71,86,91]; la o asemenea teorie s-a ajuns prin studii favorizate de evoluția metodelor de investigare cât și de creșterea performanțelor metodelor clasice, prin perfecționarea aparatului. Se face astfel distincție între acțiunea de natură fizică a polimerului și procesele chimice dintre polimeri și cimentul portland în curs de întărire. În cadrul proceselor fizice se încadrează: absorția polimerilor pe suprafața particulelor, repulsiile electrostatice, inhibarea locurilor de reacție și efectul de "epuizare a concentrației"; în categoria efectelor chimice se încadrează: absorția selectivă, inhibarea nucleației și creșterea fazelor hidratate și reacții chimice cu formare de noi faze hidratate organo-minerale.

Roger și colaboratorii (citați în [83]), pentru mecanismul de interacție dintre cimentul portland și poli(acril)amidă, sugerează o schemă de reacție așa cum se arată în figura 1.23., susținută și de Silsbee și colab.[74]. Conform acesteia, se poate considera o schemă etapizată a proceselor de interacție astfel:

- în mediu bazic de reacție (datorat prezenței  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), poli(acril)amida hidrolizează și se transformă în acid poli(acril)ic ionizat;
- în următoarea etapă, grupele  $\text{COO}^-$  ale acidului poli(acril)ic interacționează cu ionii polivalenți din mediul de reacție;
- în continuare, are loc un proces de reticulare a lanțurilor polimere de către ionii  $\text{M}^{x+}$ ;
- în același timp cu procesul de reticulare, are loc și o legare a lanțurilor polimere la suprafața particulelor minerale, prin intermediul cationilor  $\text{M}^{x+}$ ;

De asemenea se consideră [91] că în mediul alcalin, sarcina negativă a suprafeței hidrogelurilor promovează formarea legăturilor de hidrogen între grupele  $-\text{OH}$  ale carbohidraților și atomii de oxigen ai adsorbantului. Pe lângă legăturile de hidrogen, se formează legături coordinative între atomii de oxigen ai carbohidraților și atomii de metal de la suprafață.

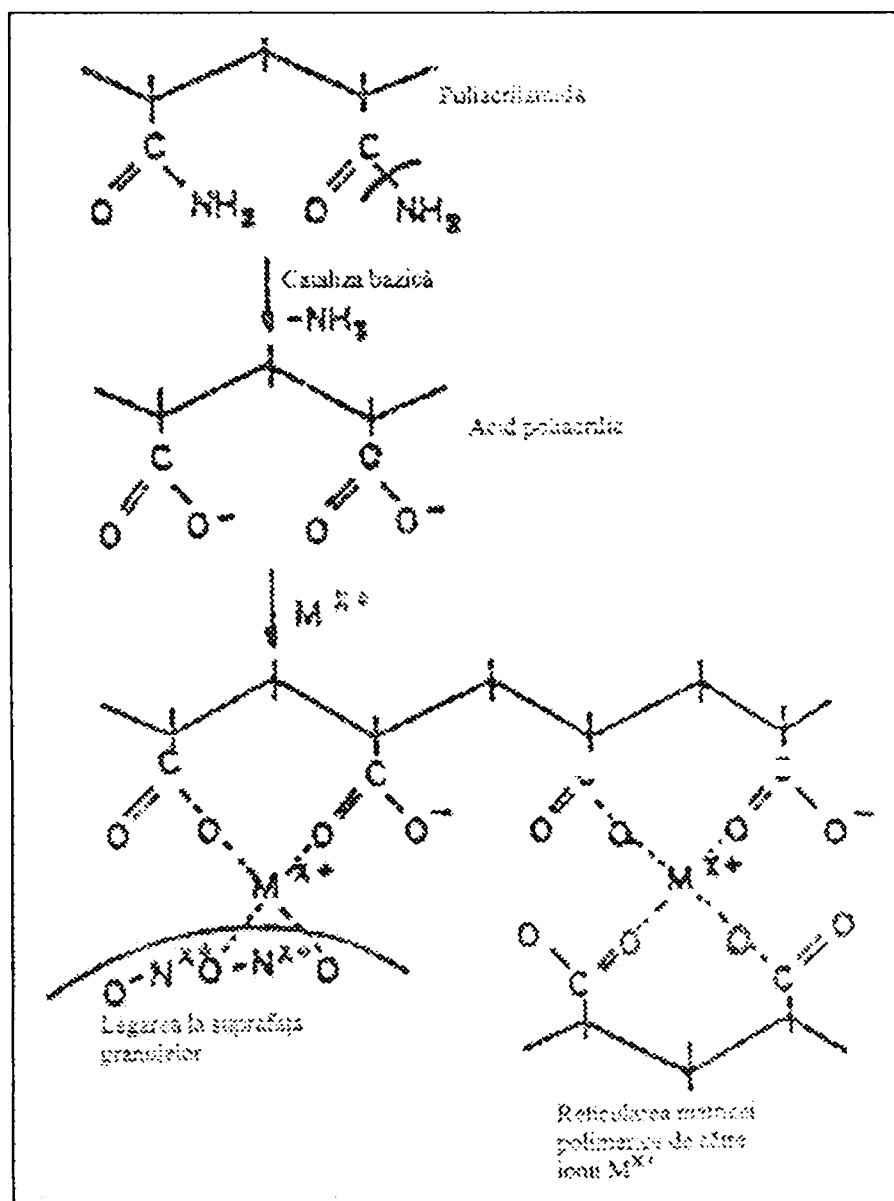


Figura 1.23. Reprezentare schematică a interacțiilor în sistemul ciment portland+ poliacrilamidă + apă

Probabilitatea formării legăturilor ionice între carbohidrați și suprafață, crește cu numărul atomilor de calciu de pe suprafața particulelor și cu pH-ul soluției deoarece la valori ridicate ale pH-ului suprafața capătă sarcini negative care favorizează disocierea polimerilor organici cu heterocatenă de oxigen, ca și în cazul acizilor. În afară de interacțiile de tipul Ca<sup>2+</sup>, plus componenta macromoleculară încărcată negativ (ca de ex. -COO<sup>-</sup>), se apreciază [92] că și ionii SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se implică în procese chimice cu resturi ale macromoleculelor încărcate pozitiv.

## CAPITOLUL 2

### MATERII PRIME UTILIZATE ÎN REȚETA CLASICĂ PENTRU ȚIGLE DIN BETON

Materiile prime principale utilizate în fabricarea țiglelor de beton sunt cimentul și nisipul. Pentru țigla colorată, se folosesc coloranți solizi pentru colorare în masă și vopsea pentru suprafață. Pentru îmbunătățirea unor proprietăți se pot adăuga aditivi.

#### 2.1. Cimentul

Dintre condițiile de calitate pe care trebuie să le îndeplinească țigla, cele mai importante sunt rezistența la încovoiere și impermeabilitatea, acestea fiind influențate la rândul lor într-o mare măsură de tipul de ciment utilizat și de proprietățile acestuia.

*Finețea de măcinare* influențează viteza de desfășurare a proceselor de hidratare – hidroliză a cimentului și ca atare și viteza de întărire și dinamica creșterii rezistențelor mecanice. Cu cât finețea de măcinare este mai avansată cu atât rezistențele mecanice sunt mai mari mai ales la primele termene.

Aprecierea fineții de măcinare se face prin măsurarea suprafeței specifice.

O măcinare prea avansată a cimenturilor nu este recomandabilă deoarece finețea prea mare a cimentului atrage după sine o serie de neajunsuri, pentru utilizarea acestuia în mortare și betoane, ca de exemplu: creșterea necesarului de apă pentru pasta de consistență standard, creșterea contracției la întărire, intensificarea procesului de priză și a degajării de căldură și deasemenea micșorează stabilitatea la îngheț-dezghet și în general durabilitatea betoanelor. Aceste neajunsuri pot fi îndepărtate prin folosirea aditivilor.

Cantitatea de apă care se adaugă la cimenturi, este necesară nu numai pentru desfășurarea proceselor de hidratare dar și pentru imprimarea pastelor (betoanelor) a unei plasticități care să permită turnarea în forme. Cantitatea de apă adăugată este în general cu mult mai mare decât cea necesară pentru desfășurarea reacțiilor chimice. Excesul de apă se evaporă în timpul procesului de întărire iar locul ocupat de aceasta rămâne sub formă de pori.

În cazul țiglelor un ciment cu finețe de măcinare mare îmbunătățește aspectul acestora, mărește compactitatea și crește rezistența la primele termene astfel încât nu se așteaptă mult pentru decofrarea produselor. Obținerea țiglelor se realizează prin presare și pentru aceasta cantitatea de apă care se adaugă este foarte apropiată de apa de consistență standard, astfel încât să nu existe apă suplimentară

care să ducă prin evaporare la apariția porilor. O cantitate de apă insuficientă conduce la o compactitate ridicată, cu defecte pe muchiile laterale și pe capete (zona de tăiere). De asemenea necesită o forță de compactare mai mare.

*Timpul de priză* al cimenturilor este determinat de viteza cu care se desfășoară procesele de hidratare – hidroliză a particulelor de ciment. Aceasta depinde în principal de natura constituenților mineralogici și de finețea de măcinare alături de factori cum sunt temperatura, adaosurile, aditivii. În general, cimenturile portland nu trebuie să manifeste începutul de priză înainte de 45 minute din momentul adăugării apei și să nu se termine acest proces mai târziu de 12 ore.

În cazul fabricării țiglelor, cimenturile utilizate au un timp de început de priză suficient de mare astfel încât să nu fie probleme de întărire a mortarului înainte de fasonarea produsului.

*Rezistențele mecanice* ale cimenturilor sunt proprietățile care stau la baza utilizării practice a acestora. Rezistențele mecanice depind în afară de caracteristicile proprii cimentului portland, și de alți factori cum sunt: compoziția mortarului sau betonului, plasticitatea acestuia, modul de păstrare, timpul de întărire, modul de încercare etc. Din aceste motive, încercarea de determinare a rezistențelor este standardizată.

Rezistențele mecanice depind într-o măsură însemnată de compoziția părții silicice a clincherului de ciment. Cu cât este mai mare conținutul de  $C_3S$  cu atât rezistențele finale vor fi mai mari. Creșterea conținutului în  $\beta - C_2S$  atrage după sine o scădere a rezistențelor mecanice și mai ales ritmul de creștere a acestora în timp este mai lent. O influență deosebită asupra rezistențelor mecanice o are conținutul în  $C_3A$  (10-12%) care determină o creștere rapidă a rezistențelor mecanice inițiale, în schimb provoacă scăderea acestora la termene mai lungi.

Dinamica creșterii rezistențelor mecanice este puternic influențată și de condițiile de păstrare în perioada de priză și întărire. Temperaturile joase încetinesc procesul de creștere a rezistențelor mecanice iar temperaturile ridicate îl accelerează. Umiditatea mediului de întărire influențează în general asupra rezistențelor mecanice finale. În mediu saturat cu vapori de apă rezistențele mecanice sunt mai mari decât dacă întărirea s-a făcut în mediu nesaturat.

În cazul țiglelor din beton, maturizarea se poate realiza forțat timp de 8 ore în camere de maturizare în care se asigură condiții de temperatură (55-60 °C) și umiditate (95%) – dacă se lucrează în mai multe schimburi, iar dacă producția se realizează într-un singur schimb, se poate realiza: natural în condiții de mediu de + 30 °C și umiditate relativă sau în camere de maturizare la temperatură de cel puțin 30 °C.

*Constanța de volum (stabilitate)* reprezintă proprietatea mortarelor și a betoanelor pe bază de ciment portland de a-și păstra în timp forma și dimensiunile. CaO liber sau MgO liber - sub formă de cristale de periclaz- reacționând mai lent cu apa se vor hidrata după ce procesul de formare a structurii de rezistență s-a

încheiat. Hidratarea făcându-se cu mărire însemnată de volum, va cauza fisurarea sau chiar distrugerea pieselor din beton. Din aceste motive, conținutul în CaO liber este limitat la max. 1% iar cel de MgO la max 5%. Determinarea constantei de volum este obligatorie și se face prin metoda acelor Le Chatelier.

În rețetele de fabricație a țiglelor, s-au folosit cimenturi portland tip CEM I clasele de rezistență 32,5 R și 42,5 R, conform clasificării din standardul SR EN 197-7 / 2002.

Caracteristicile specifice ale acestor cimenturi conform standardului menționat sunt:

- mecanice:
  - rezistența standard – este rezistența la compresiune la 28 zile;
  - rezistența inițială – este rezistența la compresiune determinată fie la două zile, fie la 7 zile. Pentru fiecare clasă de rezistență standard sunt definite două clase de rezistență inițială, o clasă cu rezistență inițială uzuală notată cu N și o clasă cu rezistență inițială mare notată cu R;
- fizice :
  - timp inițial de priză;
  - stabilitate;
- chimice:
  - pierdere la calcinare;
  - reziduu insolubil;
  - conținut în sulfatați (sub formă de SO<sub>3</sub>);
  - conținut de cloruri.

Determinările pentru aceste caracteristici, împreună cu suprafața specifică și compoziția chimică pentru cimenturile utilizate în rețetele de fabricație sunt cuprinse în tabelele 2.1. și 2.2.

Tabelul 2.1. Caracteristicile fizico-mecanice pentru cimenturile utilizate în rețeta de fabricație

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii	Valoare		U.M.	Metoda de încercare
		CEM I 32,5 R	CEM I42,5 R		
1.	Suprafața specifică Blaine SSB	3025	3629	Cm <sup>2</sup> /g	SR EN 196-6
2.	Apa de consistență normală	27,6	28,8	%	SR EN196-3
3.	Timp de priză – început	130	135	Minute	
4.	Timp de priză – sfârșit	240	250	Minute	
5.	Stabilitate	0	1	mm	
6.	Rezistența inițială la 2 zile	20,8	27,0	N/mm <sup>2</sup>	SR EN 196-1
7.	Rezistența standard	45,2	50,9	N/mm <sup>2</sup>	SR EN 196-1



Tabelul 2.2. Compoziția chimică a cimenturilor utilizate în rețeta de fabricație

Tip ciment	CaO [%]	Si O <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MgO [%]	Cl <sup>-</sup> [%]	CaO liber	SO <sub>3</sub> [%]	PC [%]	Rins [%]
I 32,5 R	61,81	20,66	4,58	4,11	2,08	-	0,90	2,75	1,95	0,88
I 42,5 R	59,45	21,25	4,35	2,45	2,23	0,01	0,84	3,10	1,54	0,83

## 2.2. Nisipul

Pentru toate sorturile de agregate folosite la confecționarea betoanelor, sunt impuse prin standard condiții tehnice de calitate pentru: natura rocii; conținut în impurități; caracteristici fizico-mecanice; caracteristici geometrice și granulozitate. Tot în standarde sunt descrise și metodele de determinare pentru acestea.

În cazul impurităților, sunt impuse următoarele condiții:

- corpuri străine (resturi animale sau vegetale, păcură, uleiuri) – nu se admit;
- argilă în bucăți max. 1% ,iar pelicule de argilă sau alt material aderent pe granulele agregatelor – nu se admit;
- conținut în mică – max. 1%;
- părți levigabile – max. 3%;
- cărbune – max. 0,5%;
- humus;
- sulfați sau sulfuri – nu se admit;
- săruri solubile – max. 1,2%.

Impuritățile de natură organică conținute de agregate, sunt produși de descompunere a substanțelor vegetale în special tananți, substanțe humice sau nămol de natură organică. Ele influențează negativ procesul de hidratare.

Impuritățile de natură argiloasă, pot forma la suprafața granulelor agregatului pelicule sub formă de praf, care împiedică aderența pastei de ciment influențând negativ rezistențele mecanice și durabilitatea betonului.

Sărurile solubile, constituite în general din sulfați și cloruri însoțesc de obicei nisipurile de râuri sau de mare. Prezența acestora poate influența procesul de priză a cimentului, dar mai ales măresc higroscopicitatea betoanelor și determină apariția eflorescențelor pe suprafața lor. În concentrații mai mari, sulfații pot determina distrugerea betonului iar clorurile - corodarea armăturii.

Granulele de agregat cu rezistențe mici sau formă necorespunzătoare sunt prezente de obicei în agregatele provenite prin dezagregare naturală și sunt constituite din alte materiale naturale ca: miche, cărbuni, roci parțial dezagregate, pirite etc. Prezența acestora în agregate, în cantități prea mari, are o influență negativă. Astfel michele prin natura suprafeței lor au o adeziune foarte mică la pasta



de ciment, cărbunele produce uneori expansiunea betonului ca urmare a conținutului în sulf, care oxidându-se dă sulfati.

Din punct de vedere al formei geometrice, granulele de agregat se caracterizează prin rapoartele:  $b/a = 0,66$  și  $c/a = 0,33$  iar coeficientul volumic mediu să fie egal cu 0,20.

Granulometric, sorturile de agregate trebuie să fie caracterizate printr-o granulozitate continuă, în așa fel încât să nu lipsească granule de dimensiuni cuprinse în limitele care definesc sortul. Astfel pentru fiecare sort, sunt definite curbe standard între care trebuie să se încadreze orice sort la utilizare.

Dintre condițiile impuse de standard pentru nisipuri, cele mai importante în cazul fabricării țiglei, sunt cele referitoare la conținutul în impurități și granulometrie. Acestea influențează direct aspectul, compactitatea și funcționarea mașinii de format. Un nisip grosier duce la obținerea unui produs cu aspect poros și margini fasonate defectuos, cu compactitate scăzută – care de multe ori nu corespunde la încercarea de impermeabilitate. Dacă nisipul nu este sortat bine și conține granule mai mari de  $1,5 d_{max}$  în jurul acestora se pot forma goluri care duc la formarea picăturilor de apă în timpul încercării la impermeabilitate. În ambele cazuri fasonarea produselor se realizează greu rezultând foarte multe cu defecte.

Nisipurile cuarțoase utilizate în rețeta de fabricație provin de la balastierele Sâmbotin și Telești. Pentru acestea s-au determinat conținutul în mică și compoziția granulometrică.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.3. pentru nisipul de Telești și tabelul 2.4. pentru nisipul de Sâmbotin:

Tabelul 2.3. Determinarea conținutului de mică din nisipul de Telești

Frațiunea [mm]	Cantitatea din fiecare fracțiune		Cantitatea de mică [g]
	[g]	[%]	
>3,15	0,807	0,1906	-
3,15÷2	5,7523	2,8824	-
2÷1	22,5950	11,3200	0,0187
1÷1,63	36,5987	18,3395	0,0185
0,63÷0,50	18,7424	9,3917	0,0164
0,50÷0,40	16,5424	8,2893	0,3202
0,40÷0,20	70,1411	35,1475	0,0280
0,20÷0,16	11,4941	5,7596	0,0626
0,16÷0,10	9,2914	4,6558	0,3864
<0,10	8,0240	4,0208	-
<b>Suma</b>	<b>199,5621</b>	<b>99,9162</b>	<b>0,8508</b>

$$\text{Conținutul de mică} = \frac{0,8508}{199,5621} \cdot 100 = 0,4263\%$$

Determinarea conținutului de mică s-a făcut conform STAS 4606-80, punctul 2.3.

Rezultatele obținute arată că ambele nisipuri se încadrează în condițiile impuse de STAS 1667-76 și anume conținut de mică maxim 1%. Se remarcă faptul că din acest punct de vedere nisipul de Telești este mai bun, având un conținut mai redus de mică.

Pentru a permite o mai bună comparație a celor două nisipuri din punct de vedere al compoziției granulometrice și interpretarea rezultatelor în continuare, în tabelul 2.5. este dată compoziția granulometrică sub formă de % trecere cumulat, prin site cu diverse dimensiuni ale ochiurilor.

Tabelul 2.4. Determinarea conținutului de mică din nisipul de Sâmbotin

Frațiunea [mm]	Cantitatea din fiecare fracțiune		Cantitatea de mică [g]
	[g]	[%]	
>3,15	0,9574	0,48	-
3,15÷2	4,8265	2,41	-
2÷1	36,0441	18,04	0,0650
1÷1,63	38,0251	19,03	0,0532
0,63÷0,50	14,1337	7,07	0,1161
0,50÷0,40	25,9864	13,00	0,3392
0,40÷0,20	58,0726	29,07	0,4797
0,20÷0,16	11,7446	5,88	0,2765
0,16÷0,10	6,9885	3,50	0,1906
<0,10	2,9747	1,48	-
Suma	199,7536	99,97	1,5203

$$\text{Conținutul de mică} = \frac{1.5203}{199.7536} \cdot 100 = 0.7610\%$$

Tabelul 2.5. Compoziția granulometrică a nisipurilor de Telești și Sâmbotin

Dimensiunea ochiurilor sitei [mm]	Nisip de Telești Trecere cumulat [%]	Nisip de Sâmbotin Trecere cumulat [%]
3,15	99,8	99,8
2,0	97,0	97,1
1,0	88,5	81,7
0,63	70,0	62,2
0,50	60,0	53,7
0,40	49,6	40,9
0,20	16,0	11,3
0,16	10,0	5,5
0,10	5,0	2,0

În figurile 2.1.și 2.2. sunt prezentate curbele granulometrice ale celor două nisipuri.

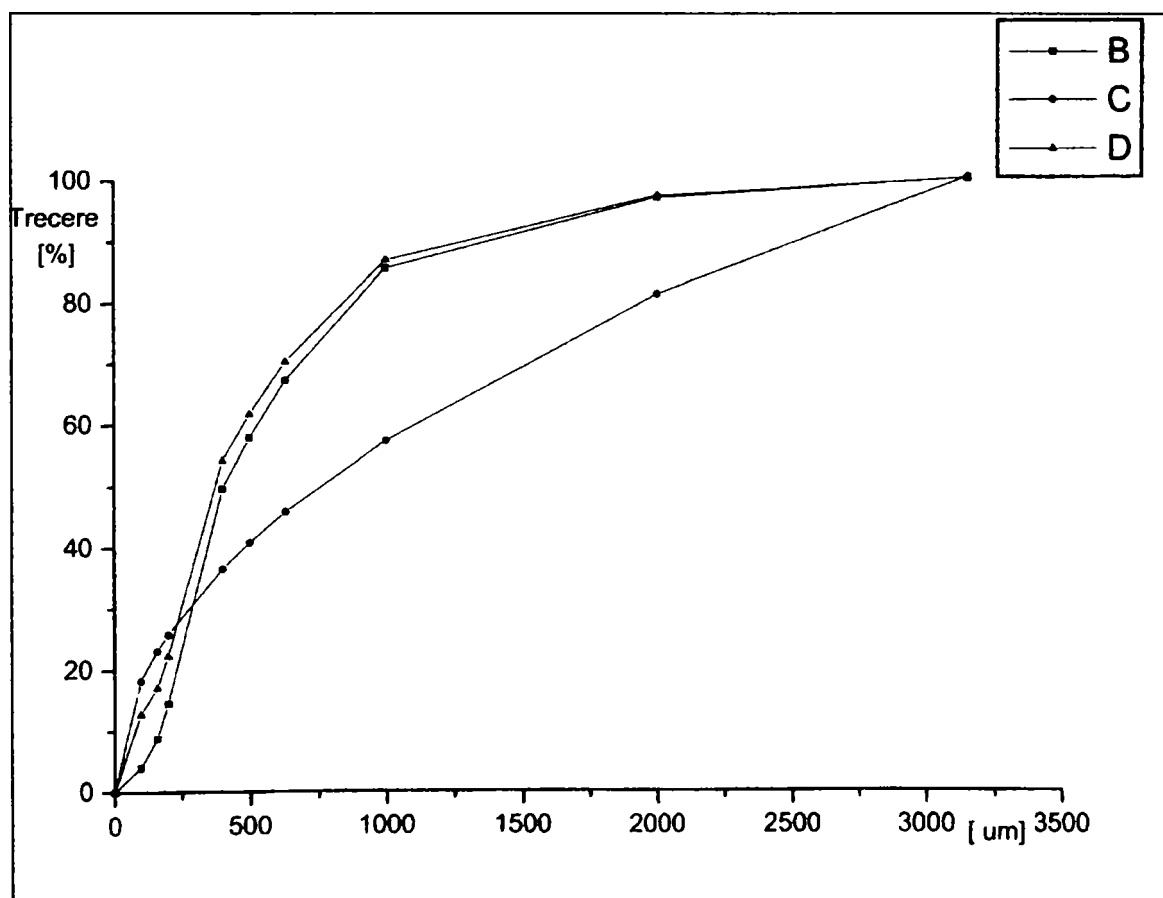


Figura 2.1. Curba granulometrică pentru : B-nisip Telești ; C-calculat potrivit relației Fuller – Bolomey ; D – nisip Telești cu adaos de cenușă 10%.

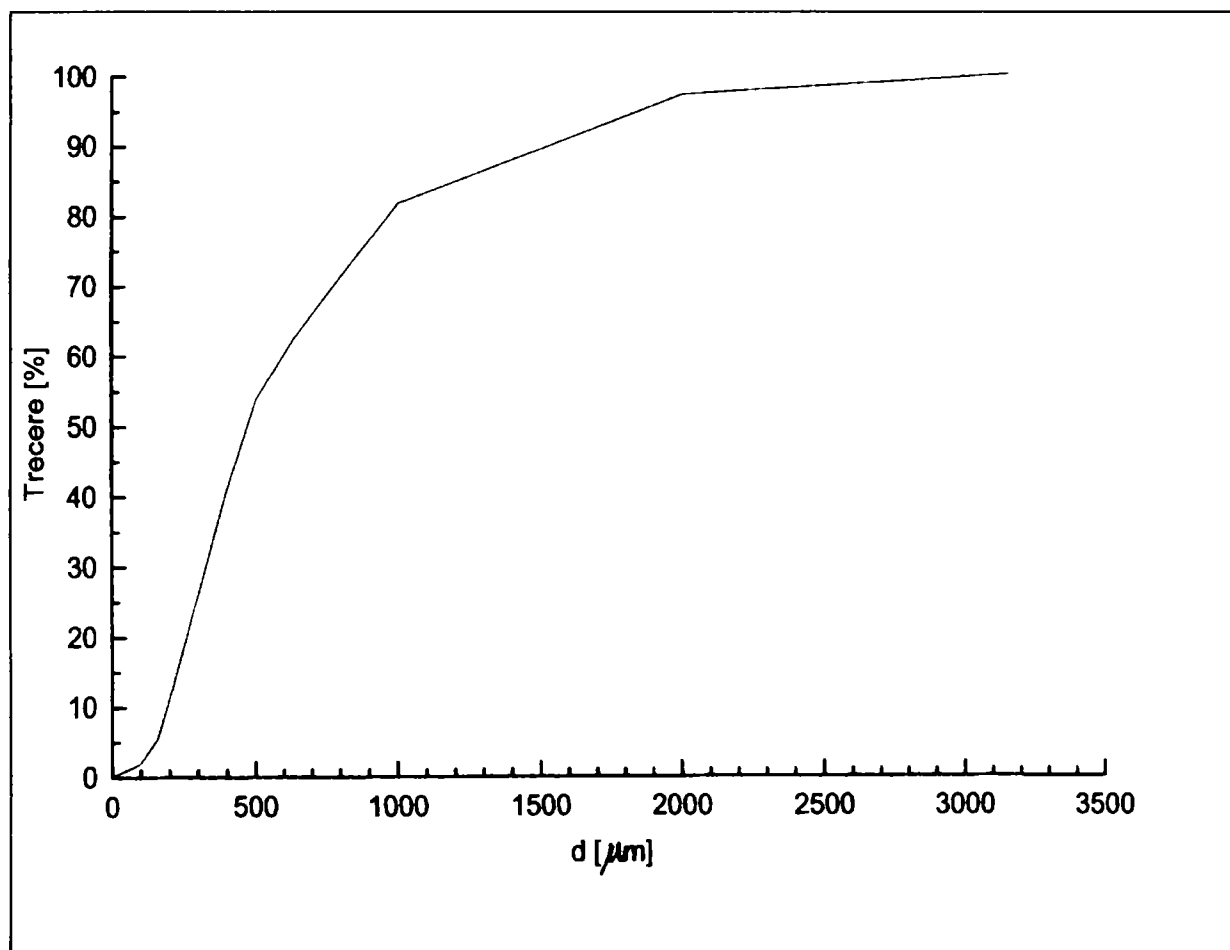


Figura 2.2. Curba granulometrică a nisipului de Sâmbotin

Compoziția mineralogică a nisipurilor s-a determinat prin difracție RX. S-a folosit un difractometru DRON - 3, utilizând radiația  $CuK_{\alpha}$ . Spectrele de difracție RX obținute sunt prezentate în figurile 2.3. și 2.4.

Calculul au fost făcute utilizând relația Fuller – Bolomey:

$$\frac{total[\%]}{100} = \left( \frac{d}{d_{max}} \right)^{0.5}$$

unde:  $d_{max}=3,15mm$

Trebuie remarcat că nisipul de Telești prezintă un conținut de fracțiune fină cu  $d < 200\mu m$ , mult mai mic decât recomandă curba teoretică.

Pentru a corecta această compoziție granulometrică am folosit cenușă de termocentrală ca substituent parțial pentru nisip. Compoziția fazei cenușii a fost stabilită prin raze X, fiind găsite următoarele faze: cuarț, anortit, magnetit, hematit și o fază amorfă evidențiată prin fondul ridicat al spectrului.

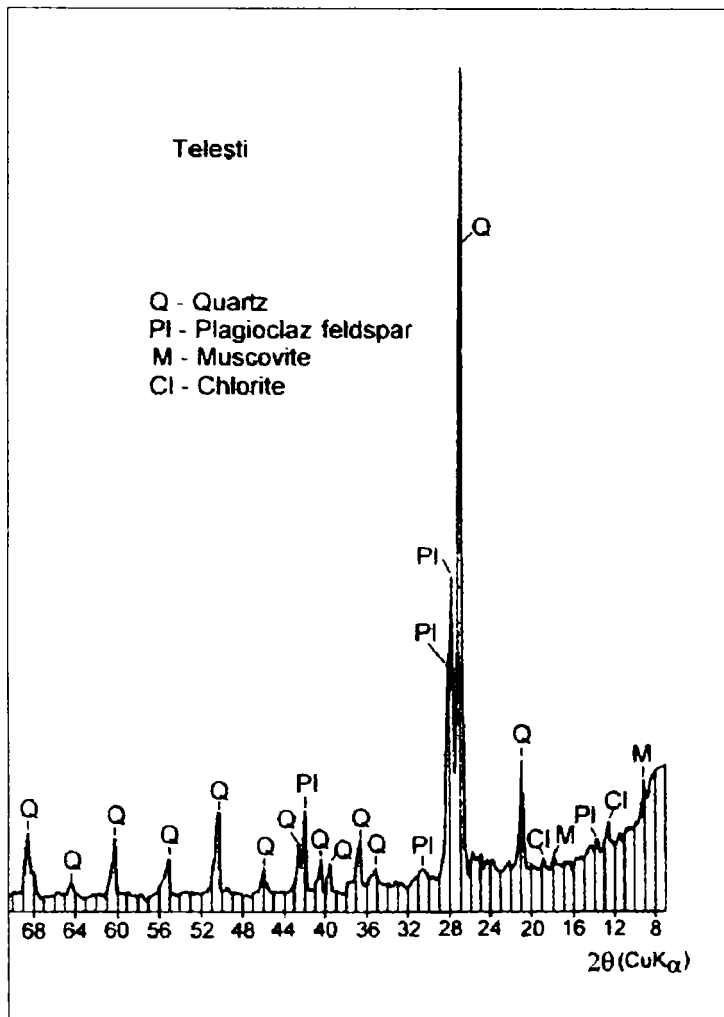


Figura 2.3. Spectrul de difracție RX  
al nisipului de Telești

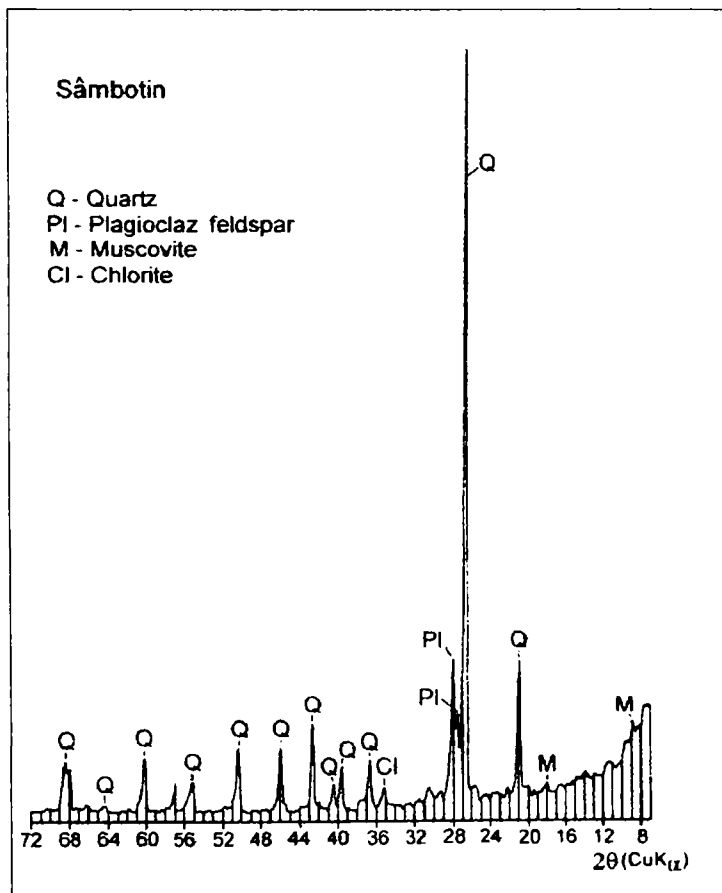


Figura 2.4. Spectrul de difracție RX  
al nisipului de Sâmbotin

Aceste spectre dovedesc că în ambele nisipuri, componentul mineralogic principal este cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), alături de care se găsește feldspatul plagioclaz (seria izomorfă  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{NaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) și mineralele auxiliare : muscovit și clorit; în nisipul de Telești este semnalat și termololitul. Din punct de vedere a compoziției mineralogice, nisipul de Sâmbotin este mai bun, având conținut mai redus de feldspat plagioclaz și de minerale auxiliare.

Condițiile de admisibilitate pentru nisipurile utilizate la prepararea betoanelor și mortarelor sunt prevăzute în STAS 1667 – 76. Dintre aceste condiții, în prezenta lucrare ne vom concentra atenția asupra conținutului de mică ce poate fi de maxim 1%. În cazul nisipurilor utilizate pentru îmbrăcăminti bituminoase, limitarea conținutului maxim de mică este chiar mai drastică și anume 0,5% conform STAS 662 – 89.

Atât mica albă (muscovit) –  $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  cât și mica neagră [biotit] -  $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{\text{II}})_3[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  prezintă structură stratificată trimorfă (filosilicați) [93]. Legătura dintre pachetele trimorfe asigurată de cationii  $\text{K}^+$  este mai slabă decât legăturile din interiorul pachetelor de straturi și în consecință miclele prezintă clivaj foarte bun; rezultă particule cu habitus tabular, lamelar sau foios, cu contururi pseudohexagonale și suprafețe bazale plane lucioase.[93-95].

Efectul negativ al micelor în betoane și mortare se datorează în primul rând habitusului lamelar al acestora și aderenței foarte slabe a pietrei de ciment la suprafața lucioasă a particulelor de mică [96].

În acest context, se înțelege că efectul negativ al micelor în betoane trebuie privit în strânsă corelație nu numai cu proporția acestora ci și dimensiunile particulelor de mică sau mai exact, cu suprafețele bazale ale acestora; efectul negativ este provocat în special de particulele de mică având suprafețe bazale mai mari. În STAS 1667-76 nu se face însă nici o referire la proporția de mică pe fracțiuni granulometrice de nisip.

Determinarea conținutului de mică din nisipuri se realizează conform STAS 4606-80.

În acest scop, nisipul cu  $d_{\text{max}} \leq 7,1$  mm se sortează pe sitele : 7.1 ; 3.15 ; 2.1 ; 0.63 ; 0.5 ; 0.4 ; 0.2 ; 0.16 și 0.1 ( STAS 1078-73 și 1077-67).

Din sorturile 3-7 și 2-3, mica se extrage cu o pensetă, iar din restul sorturilor separarea se bazează pe antrenarea micii într-un curent ascendent de apă. Se menționează că viteza curentului de apă se reglează astfel încât să fie antrenate numai lamelele de mică; altfel spus, trebuie evitată antrenarea particulelor de nisip constituite din celelalte minerale, în principal cuarț și eventual feldspați.

Lamelele de mică antrenate de curentul de apă sunt reținute pe o sită montată la capătul tubului de cauciuc, prin care se evacuează apa. Antrenarea micii se consideră terminată atunci când nu se mai văd lamelele de mică în curentul ascendent de apă, la iluminarea din exterior a balonului cu un bec electric.



Operația se efectuează separat pentru fiecare sort în parte ( al cărui  $d_{\max} \leq 2$  mm); mica astfel colectată și uscată, se cântărește și se face suma cantităților rezultate pe sorturi; rezultatul se exprimă în procente.

### 2.2.1. Bazele fizice și limite ale metodei standardizate pentru determinarea conținutului de mică

S-a constatat că pe măsură ce scade dimensiunea particulelor și în mod special pentru sorturile  $0.4 \div 0.2$  ;  $0.2 \div 0.16$ ;  $0.16 \div 0.10$  ; respectiv  $d < 0.10$  mm, separarea completă a micii este tot mai dificil de realizat. Mai exact, înainte ca particulele de mică din aceste sorturi să fie complet antrenate, începe antrenarea particulelor de cuarț și eventual de feldspați.

Pentru a înțelege bazele fizice și limitele metodei standardizate pentru determinarea conținutului de mică, trebuie să pornim de la densitățile mineralelor prezente în aceste nisipuri și anume: cuarț –  $2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ; feldspați plagioclazi –  $2.61 \div 2.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ; muscovit  $2.80 \div 3.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  și biotit –  $3.02 \div 3.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [2]. Se observă că particulele de miche, care trebuie antrenate de curentul de apă, au densități mai mari decât particulele de cuarț și feldspat (de care trebuie separate). Vom admite în continuare în calcule, că densitatea micii este  $2.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , deci spre limita inferioară a domeniului de variație a densităților pentru diversele sorturi de miche naturale.

Se înțelege că antrenarea particulelor de mică de către curentul ascendent de apă, în detrimentul altor minerale cu densități mai mici, este posibilă numai datorită habitusului lor lamelar; în mișcarea lor continuă, particulele lamelare de mică ajung deseori în poziție orizontală sau apropiată de cea orizontală; în această poziție, perpendicular pe suprafața lor, acționează o forță "F", provocată de curentul ascendent de apă :

$$F = P \cdot S$$

unde :

P = presiunea curentului de apă;

S = suprafața bazală a foițelor de mică.

La un moment dat presiunea P care acționează asupra tuturor particulelor (de mică, feldspați, cuarț) este aceeași ; suprafața expusă curentului de apă depinde însă de forma particulelor și de dimensiunea sortului respectiv.

Pentru antrenarea unor particule, forța ascendentă F trebuie să egaleze (și să învingă) forța gravitațională  $F_g$  care acționează asupra acestor particule:

$$F \geq F_g$$
$$F_g = m \cdot g = V(\rho - \rho_1)g$$

unde :

- m = masa particulei;
- g = accelerația gravitațională ;
- V= volumul particulei ;
- $\rho$  = densitatea particulei;
- $\rho$  = densitatea lichidului (apa) ;  $\rho_{\text{apă}} = 1000 \text{ kg/m}^3$ .

Dacă presupunem sortul 2÷1 mm și admitem că particulele de cuarț sunt izometrice (pentru simplificare de formă cubică) iar cele de muscovit sunt lamelare (pentru simplificare de formă patrată), înseamnă că cele mai mici cuburi de cuarț din acest sort au latura de 1 mm, iar cele mai mari particule de mică au latura egală cu diagonala ochiului sitei a cărei latură este 2 mm, deci 2.828 mm.

Forța gravitațională care acționează asupra particulelor de cuarț ( $F_{g \text{ cuarț}}$ ) cu latura de 1 mm este:

$$F_{g \text{ cuarț}} = (1 \cdot 1 \cdot 1) \cdot 10^{-9} \cdot (2.65 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9.81 = 16,186 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 16.186 \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

Pentru a nu antrena aceste particule, presiunea curentului de apă ascendent trebuie să fie  $P \leq F_{g \text{ cuarț}}/S$ , unde S este suprafața unei fețe a cubului.

$$\text{Rezultă } P \leq \frac{16.186 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 1 \cdot 10^{-6}} = 16.186 \text{ kg/s}^2 \text{ m} = 16.186 \text{ Pa}$$

Aceasta înseamnă că forța ascensională maximă care va acționa asupra particulelor de mică este :

$$F_{\text{asc mică}} = P \cdot S_{\text{bazală mică}} = 16.186 (2.828 \cdot 2.828) \cdot 10^{-6} = 129.45 \cdot 10^{-6} \text{ N.}$$

Deci, pot fi antrenate particulele de mică asupra cărora acționează o forță gravitațională maximă ( $F_{g \text{ mică}}$ ) de  $129.45 \cdot 10^{-6} \text{ N}$ . Cunoscând suprafața bazală a particulelor de mică și densitatea acestora se calculează grosimea maximă (x) pentru particulele de formă tabulară (foițe) ce pot fi antrenate:

$$F_{g \text{ mică}} = (2.828 \cdot 2.828 \cdot x) \cdot 10^9 \cdot (2.95 - 1) \cdot 10^{-3} \cdot 9.81 = 129.45 \cdot 10^{-6} \text{ N.}$$

$$\text{Rezultă: } x = 0.846 \text{ mm.}$$

Prin urmare, din sortul 2÷1 mm pot fi antrenate de curentul ascendent de apă foițele de mică având grosimea de maxim 0.846 mm (fără a fi antrenate și cele mai mici particule de cuarț – de forma izometrică).

Determinările microscopice efectuate pe probele de mică separate din diverse nisipuri (sortul 2÷1 mm) au dovedit că grosimea foițelor de mică nu

depășește de regulă  $0.3 \div 0.8$  mm; aceasta susține constatarea experimentală privind lipsa dificultăților la separarea micii din sortul  $2 \div 1$  mm.

Aplicând același raționament, s-a calculat grosimea maximă a foițelor de mică (din fiecare sort, conform STAS 4606-80) care pot fi antrenate de curentul ascendent de apă, fără a fi antrenate și cele mai mici particule de cuarț din sortul respectiv. Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în tabelul 2.6.

Observațiile microscopice pe mică separată din diferitele sorturi, au arătat ca grosimea foițelor de mică nu scade proporțional cu suprafețele bazale. Este firesc faptul că pe măsură ce foițele devin mai subțiri, ruperea acestora după direcții transversale în raport cu planele de clivaj este tot mai ușoară și particulele se apropie într-o anumită măsură de forme izometrice; rezultatul este o diminuare a șanselor de separare – bazate exclusiv pe forma lamelară a particulelor de mică.

Tabelul 2.6. Grosimea maxima a foițelor de mică ce pot fi antrenate din fiecare sort, calculată în funcție de forțele care acționează asupra lor

Sortul [mm]	D <sub>minim</sub> cuarț [mm]	$F_g$ cuarț $\cdot 10^6$ [N]	P <sub>curent de apă</sub> $N/m^2$	D <sub>maxim</sub> mică [mm]	Fasc mică $\cdot 10^6$ [N]	Grosimea maxima a foițelor de mică – x [mm]
2÷1	1	16.186	16.186	2.828	129.45	0.846
1÷0.63	0.63	4.047	10.196	1.414	20.328	0.533
0.63÷0.50	0.50	2.023	8.092	0.891	6.424	0.423
0.50÷0.40	0.40	1.036	6.475	0.707	3.236	0.338
0.40÷0.20	0.20	0.129	3.237	0.566	1.037	0.169
0.20÷0.16	0.16	0.066	2.590	0.283	0.207	0.135
0.16÷0.10	0.10	0.0162	1.619	0.226	0.0827	0.0846

Spre exemplu în sortul  $0.4 \div 0.2$  mm au fost observate foițe de mică având grosimi de  $0.2 \div 0.3$  mm, deci sensibil mai groase decât valoarea teoretică maximă (0.169 mm) pentru care separarea este posibilă. Așa se explică dificultățile întâlnite în practică și anume :

- Sortul  $0.4 \div 0.2$  mm se distinge în mod special prin aceea că și la prelungirea timpului de antrenare cu apă până la 4-5 ore, tot nu este posibilă antrenarea completă a micii fără să fie antrenată și o cantitate importantă de cuarț și feldspați. Pentru a evita antrenarea unor particule de cuarț și feldspați cu dimensiuni apropiate de limita inferioară a sortului (0.2 mm) de regulă se renunță la separarea completă a micii;

- Sortul cu  $d_{\max} < 0.1$  mm prezintă probleme asemănătoare cu sortul  $0.4 \div 0.2$  mm. În plus, observarea particulelor de mică (la iluminare din exterior cu un bec electric) este foarte dificilă dacă nu chiar imposibilă datorită dimensiunii lor mici.

În ceea ce privește prezența particulelor de feldspati plagioclazi în majoritatea nisipurilor, se poate spune că ținând cont de densitățile acestora ( $2.61 - 2.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) se așteaptă aceleași dificultăți de separare ca și între cuarț și muscovit. Trebuie ținut cont însă că feldspatii prezintă clivaj bun și ca urmare particulele acestora au deseori forma tabulară; grosimea plăcuțelor este însă sensibil mai mare decât la foițele de muscovit; oricum însă, separarea între muscovit și feldspatii plagioclazi este și mai dificilă decât între muscovit și cuarț.

Pe parcursul calculelor prezentate, s-au făcut o serie de aproximări legate de admiterea unor forme regulate a particulelor de mică și de cuarț și în plus, nu s-a ținut cont de forța de frecare între particule și mediul de dispersie (admițându-se că efectul este practic același pentru cele două tipuri de minerale). Cu toate acestea, calculele reflectă foarte bine dificultățile întâlnite în practică.

### 2.2.2. Determinări experimentale

Pentru exemplificarea afirmațiilor anterioare, sunt prezentate în continuare rezultatele experimentale privind determinarea conținutului de mică liberă pe două nisipuri [97] conform STAS 4606-80.

Rezultatele obținute arată că ambele nisipuri se încadrează în condițiile impuse de STAS și anume conținut de mică maxim 1%.

În figurile 2.3. și 2.4. s-au prezentat specrele de difracție RX ale celor două nisipuri. Se observă că în ambele cazuri, faza principală este cuarțul alături de care este prezent feldspatul plagioclazic. Este important de semnalat că pe ambele spectre sunt evidențiate clar maximul de difracție aparținând muscovitului – cel mai intens se află la  $2\theta = 8.96^\circ$  (radiatia  $\text{CuK}_\alpha$ ), corespunzând echidistantelor  $d = 9.97 \text{ \AA}$  (fișa JCPDS : 7-42). Ținând cont că proporția de mică în aceste nisipuri este sub 1% (determinare conform STAS 4606-80) apreciem surprinzătoare prezența acestor maxime de difracție.

În continuare s-a trecut la determinarea conținutului de mică din aceleași nisipuri prin difracție RX, folosind metoda extrapolării [98]. În acest scop, pentru cele două nisipuri s-a înregistrat, cu sensibilitate mărită, maximul de difracție pentru  $d=9.97 \text{ \AA}$ ; s-au preparat apoi probe obținute din aceleași nisipuri cu adaos de 4% muscovit și s-a înregistrat din nou (în aceleași condiții experimentale) maximul de difracție pentru  $d=9.97 \text{ \AA}$ . În figura 2.5. sunt prezentate rezultatele obținute. Măsurând intensitățile maximelor de difracție înainte ( $I_1$ ) și după adaosul de 4% muscovit ( $I_2$ ) și aplicând relația [98] :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\frac{x+a}{m+a}}{\frac{x}{m}} = \frac{m(x+a)}{x(m+a)}$$

în care : m = masa de nisip luată în lucru;

x = masa de mică existentă în nisipul inițial;

a = masa de mică adăugată.

S-a calculat conținutul de mică din cele două nisipuri, obținându-se :

- în nisipul de Telești :  $\frac{I_2}{I_1} = 2.951 = \frac{100(x+4)}{x(100+4)} \Rightarrow x = 1.936\%$

- în nisipul de Sâmbotin :  $\frac{I_2}{I_1} = 2.421 = \frac{100(x+4)}{x(100+4)} \Rightarrow x = 2.63\%$

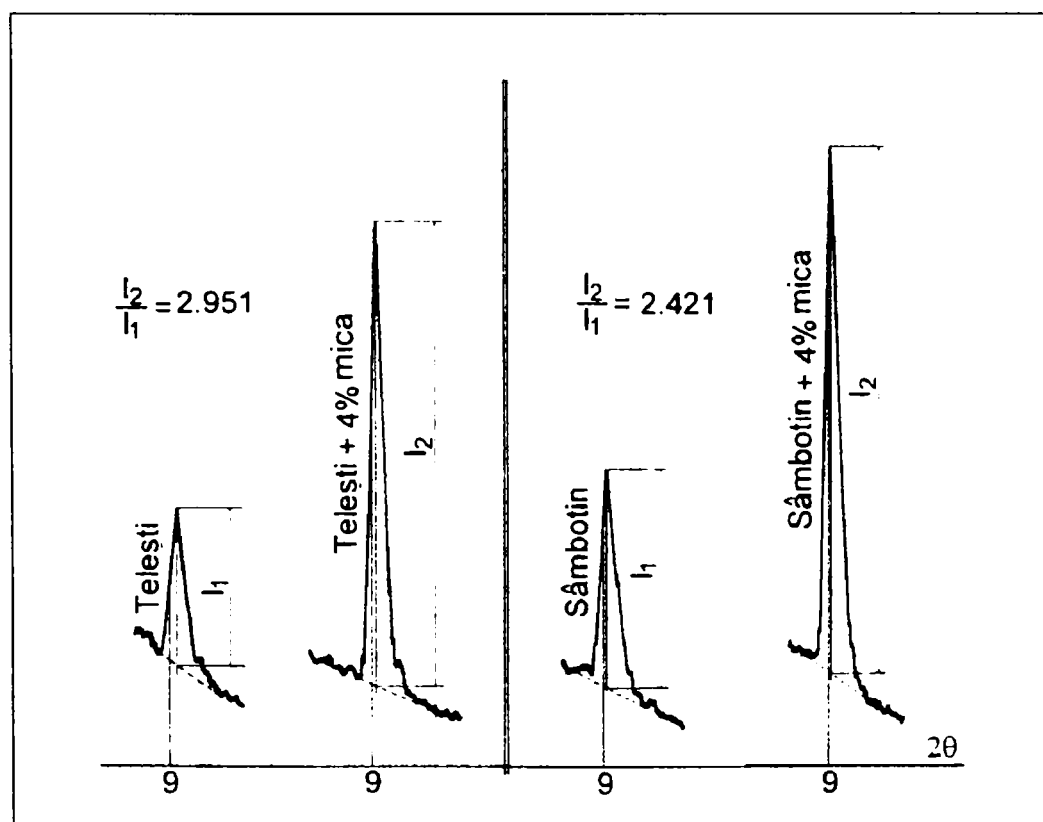


Figura 2.5. Maximul de difracție al muscovitului corespunzător valorii  $d=9.97\text{Å}$  ( $2\theta=8,96^\circ$ , pentru radiația  $\text{CuK}\alpha$ ) pentru nisipurile de Telești și Sâmbotin

Se constată că rezultatele obținute indică un conținut de mică mult mai mare decât cel obținut prin metoda standardizată (0.426% în nisipul de Telești și 0.761 în nisipul de Sâmbotin).

Acesta susține observațiile făcute în timpul determinărilor experimentale privind imposibilitatea separării complete a micii, în primul rând din sortul  $0.4\div 0.2\text{ mm}$  și apoi din sortul cu  $d < 0.10\text{ mm}$ .

În privința conținutului real de mică din nisipurile studiate, considerăm că rezultatele obținute prin difracție RX sunt cele corecte. În plus, metoda utilizată este simplă și rapidă; necesitatea disponibilității muscovitului ca fază monominerală pentru adaos la nisipurile studiate, nu reprezintă un inconvenient practic.

Și totuși, nu ne putem permite să recomandăm metoda bazată pe difracție RX pentru determinarea conținutului de mică din nisipurile utilizate pentru prepararea betoanelor și mortarelor; aceasta deoarece rezultatele obținute (și practic reale) ar face multe dintre nisipurile actuale necorespunzătoare din punct de vedere al conținutului de mică, atât timp cât conținutul maxim admis este cel prevăzut de STAS 1667-76.

Determinarea conținutului de mică din nisipuri prin metoda standardizată (STAS 4606-80) poate fi susținută ca fiind adecvată dacă se admite că nu urmărește conținutul total de mică ci numai acea cantitate de mică având particule sub formă de foițe subțiri, cu suprafețe bazale relativ mari; în fond, aceste particule de mică determină în principal efectul negativ asupra rezistențelor mecanice ale betonului. În acest context, determinarea conținutului de mică din sortul cu  $d < 0.10$  mm nu ar mai fi necesar.

Calcululele efectuate dovedesc clar că determinarea corectă a micii prin antrenare cu apa din sortul  $0.4 \div 0.2$  mm nu este practic posibilă; se impune împărțirea acestui sort (cel mai larg în recomandarea conform STAS) în două sau chiar trei sorturi mai înguste  $0.400 \div 0.315$  ;  $0.315 \div 0.250$  și  $0.250 \div 0.200$  mm sau chiar mai bine  $0.250 \div 0.180$  și apoi  $0.180 \div 0.100$ .

### **În concluzie :**

- Determinarea conținutului de mică liberă din nisipuri, prin antrenare în curent ascendent de apă (conform STAS 4606-80), oferă rezultate acceptabile numai în măsura în care se dorește valoarea corespunzătoare particulelor sub formă de foițe, cu suprafețe relativ mari în raport cu grosimea; această valoare este justificată din punct de vedere a efectului negativ al micii în nisipuri;
- La determinarea conținutului de mică din nisipuri, prin antrenare în curent ascendent de apă, se consideră obligatorie împărțirea sortului  $0.4 \div 0.2$  mm în două sau chiar trei sorturi mai înguste; în plus, considerăm că sortul cu  $d < 0.10$  mm nu trebuie supus determinării;
- Conținutul real de mică din nisipuri se poate determina relativ simplu și rapid prin difracție RX; rezultatele obținute sunt însă sensibil mai mari decât cele oferite de metoda standardizată.



### 2.3. Coloranți

Colorarea țiglelor se realizează atât în masă cât și la suprafață. În masă colorarea se realizează cu oxizi de fier.

Pentru un aspect cât mai plăcut al suprafeței se pulverizează pe suprafață vopsea. Vopseaua folosită este pe bază de copolimeri acrilici solubilă în apă astfel încât poate fi diluată pentru aplicare cu pistolul. Datorită caracteristicilor specifice a polimerilor acrilici și a dimensiunii medii a particulelor de pigmenți anorganici foarte rezistenți se creează o excelentă barieră împotriva factorilor atmosferici, atât în zone normale cât și în zone industriale.

### 2.4. Aditivi

**2.4.1. BETOPLAST STANDARD**, este un aditiv plastifiant de mare putere produs conform standardelor BS 5075 EN 934-2. Având în compoziție lignosulfonați, aditivul dispersează și coagulează particulele de ciment din beton fiind folosit pentru îmbunătățirea lucrabilității, fără adaosuri suplimentare de apă. Acest fapt conduce la îmbunătățirea aspectului țiglelor datorită faptului că nu există exces de apă care prin evaporare formează pe suprafața acestora alveole care dau produsului aspect poros.

Betoplast standard se recomandă a fi dozat în amestecul de beton în același timp cu apa și agregatele, niciodată nu se va adăuga la cimentul uscat. Poate fi folosit împreună cu toate tipurile de ciment portland, inclusiv cele rezistente la sufați. Dozajul recomandat (0,3 - 1% față de ciment) ține cont de condițiile de mediu, de punere în operă, de utilizare. Principalele proprietăți ale acestui aditiv sunt cuprinse în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Proprietăți Betoplast Standard

Nr.crt.	Proprietate	Valoare
1.	Culoare	maron închis /negru
2.	Greutate specifică	1190 kg / m <sup>3</sup> la 20 °C
3.	Aer oclus	1-2% funcție de cantitatea de nisip și apă
4.	Conținut cloruri	nul, conf. BS 5057/ 1982
5.	Conținut nitrați	Nul
6.	Punct de îngheț	0 °C . Poate fi reconstituit prin amestecare după dezghețare
7.	Temp. aprindere	Nul
8.	Conținut alcalin Echivalent Na <sub>2</sub> O	4,1 g / litru

**2.4.2. ADDIMENT BV 3M** este un aditiv plastifiant care are în compoziție ca substanță de bază – lignosulfonat. Este un lichid maro cu o greutate specifică de  $1140 \text{ kg} / \text{m}^3$  la  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dozajul recomandat este de 0,2-0,95 % față de ciment.

Aditivul este utilizat pentru betoane: obișnuite, impermeabile, pompabile și acționează asupra următoarelor proprietăți ale acestora:

- îmbunătățește lucrabilitatea;
- reduce raportul apă ciment;
- îmbunătățește omogenizarea micșorând tendința de segregare.

## CAPITOLUL 3

### DEȘEURILE INDUSTRIALE FOLOSITE LA FABRICAREA ȚIGLELOR DIN BETON

Folosirea unor deșeurile industriale la fabricarea materialelor de construcții, s-a impus în special în industria cimentului portland atât în scopul protecției mediului ambiant, dar și pentru a reduce consumul de energie electrică și combustibil în timpul procesului de fabricație.

Aceasta a dus la includerea în gama de materii prime pentru obținerea clincherului a tot mai multe deșeurile - din cele mai diferite ramuri industriale, cum sunt: cenușă de pirită, cenușă de termocentrală, zgurile metalurgice, fosfogipsul, minerale provenite din industria siderurgică și minieră, șlamul belitic etc...

În fabricarea țiglelor din beton, s-au luat în studiu unele din deșeurile folosite și în industria cimentului și anume: cenușă de termocentrală și silicea ultrafină. Aceste deșeurile s-au ales pentru că fiind pulberi ultrafine, hidraulic active, sunt capabile să umple mai bine porii capilari ai microfisurilor din piatra de ciment, ducând la îmbunătățirea compactității produselor.

Alte substanțe utilizate sunt polimerii organici (PVAL, PAAH) care se adaugă la prepararea mortarului și prin întărire dezvoltă structuri care conduc ca și pulberile ultrafine la îmbunătățirea compactității țiglelor.

#### **3.1 Cenușă de termocentrală – materie primă pentru fabricarea țiglelor din beton**

Cenușile de termocentrală reprezintă un deșeu cu un puternic impact ecologic datorită cantităților mari în care rezultă și pentru a căror depozitare sunt scoase din circuitul agricol suprafețe mari de teren. Există numeroase studii [33, 99–103] privind caracterizarea și valorificarea cenușilor de termocentrală din țara noastră, ca adaos la cimenturile portland – bazată pe activitatea puzzolanică a cenușilor. Totuși, problema valorificării acestui deșeu este departe de a fi complet rezolvată. În prezenta lucrare sunt prezentate o parte din rezultatele obținute privind testarea cenușii de electrofiltru, provenită de la termocentrala Rogojelu, în rețetele de fabricație a țiglelor din beton la S.C. FIBROCIM S.A. Tg. Jiu.

Cenușă de electrofiltru provenită de la termocentrala Rogojelu a fost luată în studiu în vederea utilizării ei în rețeta de fabricație a țiglelor din beton [104]. Cenușă urmează să înlocuiască parțial nisipul.

Într-o primă etapă s-a determinat conținutul de substanțe combustibile, în speță carbon nears, din cenușă; în acest scop cenușa a fost calcinată la 800 °C timp de o oră. Conținutul global de carbon nears: 4,1%. Culoarea cenușei după ardere este cărămie. S-a constatat că în fracțiunea grosieră a cenușii,  $d > 200 \mu\text{m}$  este prezent un conținut sensibil mai mare de carbon, și anume 10,4%, în timp ce în fracțiunea fină,  $d < 200 \mu\text{m}$ , conținutul de carbon nears este de 3,3%.

Compoziția granulometrică a cenușii este prezentată în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Compoziția granulometrică a cenușii de Rogojelu

Fracțiunea	Proporția din fiecare fracțiune [%]
>200	9.8
200÷160	11.7
160÷100	28.8
<100	49.7

Determinarea conținutului de carbon nears din cenușă a condus la următorul rezultat:

$$\%C_{\text{global}} = 3.3\%$$

$$\%C_{\text{în fracțiune}} > 200 \mu\text{m} = 10.4\%$$

Acest rezultat dovedește că în fracțiunea cu  $d > 200 \mu\text{m}$  conținutul de carbon nears este mult mai ridicat, motiv pentru care în determinarile experimentale se va folosi numai fracțiunea cu  $d < 200 \mu\text{m}$ .

Compoziția mineralogică a cenușii s-a determinat prin difracție RX. Spectrul de difracție RX obținut este prezentat în figura 3.1 fazele cristaline din cenușă sunt : cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), anortitul ( $\text{CaSiO}_3$ ) și în proporție redusă hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) și magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Fondul ridicat al spectrului de difracție RX dovedește prezența fazei amorfe (sticloase) în cenușa de electrofiltru.

Compoziția chimică a cenușii s-a determinat pe proba calcinată în prealabil la 800 °C, obținându-se următorul rezultat (%):  $\text{SiO}_2$  – 51,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 10,6;  $\text{CaO}$  – 10,8;  $\text{MgO}$  – 1,9;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,2;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,3;  $\text{SO}_3$  – 2,8.

Comportarea cenușii în timpul încălzirii a fost urmărită prin analiză derivatografică. În figura 3.2. este prezentată derivatograma obținută, utilizând un derivatograf MOM BUDAPESTA.

Pierderea totală de masă a cenușii este de 5,8% din care: în intervalul până la 250 °C o pierdere de masă de aproximativ 1,3% care poate fi atribuită umidității reținute de cenușă și descompunerii sulfatului de calciu dihidrat prezent în proporție redusă în cenușă; în intervalul de temperatură 300 ÷ 700 °C se constată un proces exoterm însoțit de o pierdere de masă de 4,1% atribuită oxidării carbonului nears din cenușă; la 900 °C este semnalat un slab efect endoterm, însoțit

de aproximativ 0,4% pierdere de masă, care poate fi atribuit prezenței unei mici cantități de  $\text{CaCO}_3$  în cenușă [104].

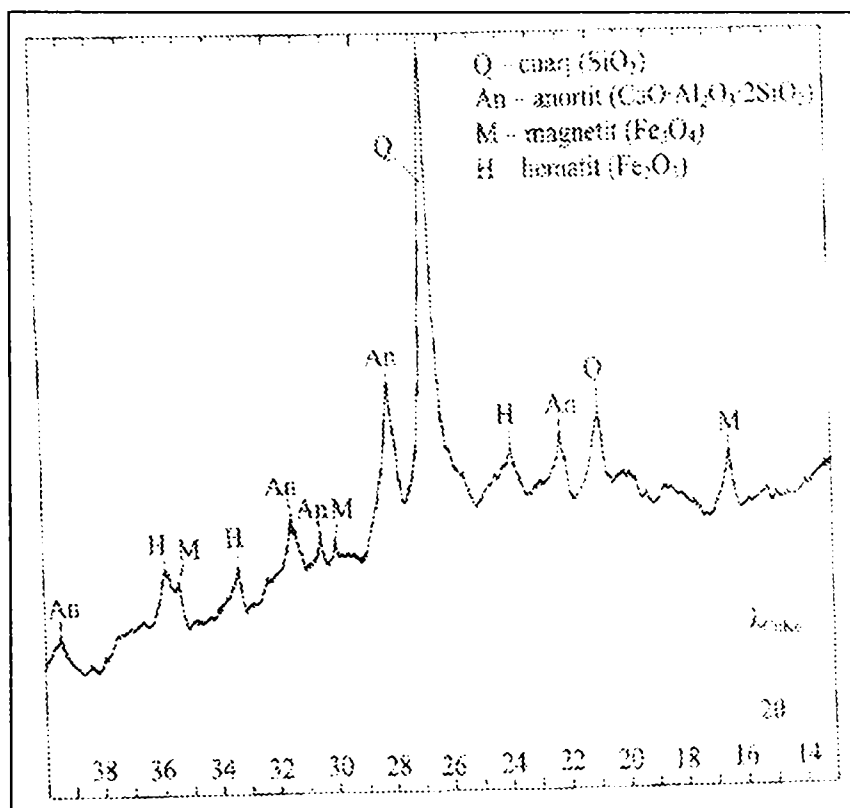


Figura 3.1. Spectrul de difracție RX al cenușii de electrofiltru de la termocentrala Rogojelu.

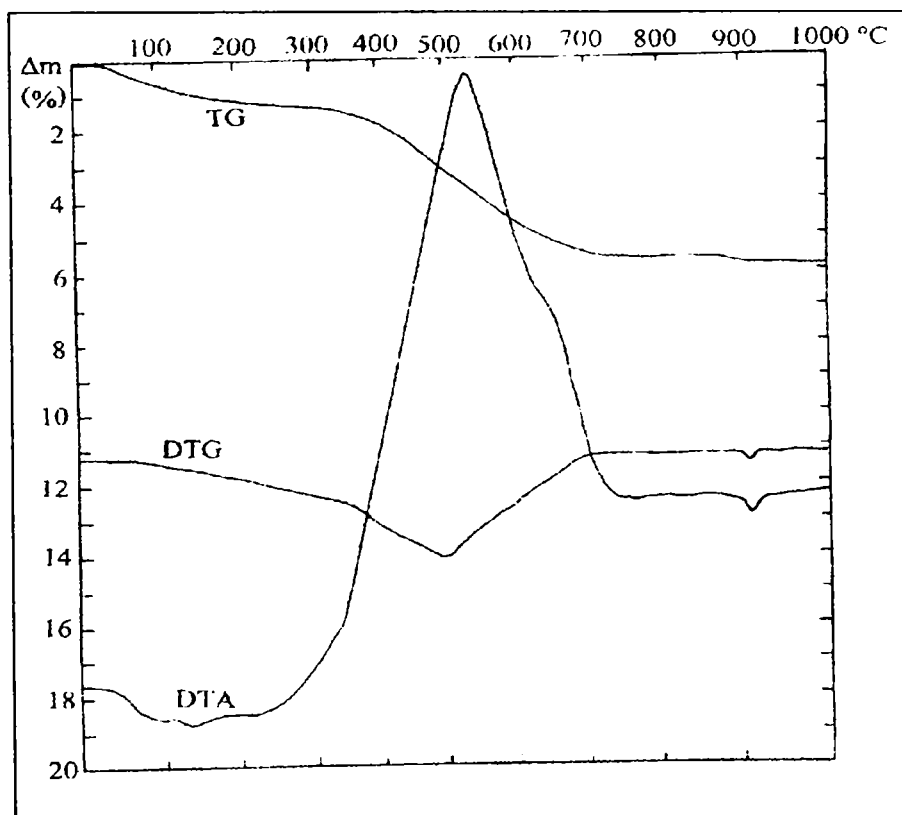


Figura 3.2. Derivatograma cenușii de electrofiltru de la termocentrala Rogojelu.

În spectru sunt evidențiate următoarele faze: cuarț, feldspat (anortit), magnetit, hematit și o fază amorfă – recunoscută prin fondul ridicat al spectrului.

### 3.1.1 Rețete de fabricație a țiglelor cu conținut de cenușă

Pe baza rezultatelor pozitive obținute în condiții de laborator privind utilizarea cenușii de termocentrală în rețetele de fabricație a țiglelor din beton [105], s-a trecut la testarea unor rețete în condiții industriale. Rețetele elaborate sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Rețetele studiate pentru fabricația țiglelor.

Simbol rețetă	Nisip [kg]	Cenușă [kg]	Ciment I.42,5 [kg]	Apă [l]	Plastifiant [l]	Raport A/C
R.0.	150	–	55	14	–	0,2545
R.1.	142,5	7,5	55	16	–	0,2909
R.2.	135	15	55	20	–	0,3636
R.3.	127,5	22,5	55	23,7	–	0,4309
R.T.1.	150	2,75	52,25	14,5	–	0,2762
R.T.2.	150	5,5	49,5	15,1	–	0,3050
R.1.P.	142,5	7,5	55	14	0,55	0,2545
R.2.P.	135	15	55	17	0,55	0,3091
R.T.1.P.	150	2,75	52,25	12	0,55	0,2297
R.T.2.P.	150	5,5	49,5	13	0,55	0,2626

S-a lucrat pe șarje de fabricație întregi; pornind de la rețeta standard, R.0, au fost studiate rețetele R.1, R.2, R.3 – în care nisipul a fost înlocuit în proporție de 5, 10 respectiv 15% cu cenușă; în rețetele R.T.1 și R.T.2 s-a înlocuit cimentul cu cenușă, în proporție de 5 respectiv 10%; în vederea reducerii necesarului de apă, cu păstrarea corespunzătoare a lucrabilității mortarului, în rețetele R.1.P, R.T.1.P și R.T.2.P s-a adăugat 1% plastifiant (raportat la cantitatea de ciment). Plastifiantul utilizat a fost BOILD 2000.

Rezistențele mecanice la rupere prin încovoiere după două și șapte zile, determinate pe țiglele obținute cu rețetele studiate, sunt prezentate în tabelul 3.3.



Tabelul 3.3. Rezistența la rupere prin încovoiere, a maselor studiate.

Rețeta	Rezistența la două zile [N/mm <sup>2</sup> ]		Rezistența la 7 zile [N/mm <sup>2</sup> ]	
	Valori obținute	Medie	Valori obținute	Medie
R.0.	15,0; 14,0; 15,0	14,66	20,0; 19,0; 17,0	18,66
R.1.	17,0; 22,0; 18,0	19,0	27,0; 23,0; 23,0	24,33
R.2.	15,0; 19,0; 15,0	16,33	22,0; 21,0; 18,0	20,33
R.3.	7,0; 15,0; 10,0	10,66	8,0; 20,0; 14,0	14,0
R.T.1.	18,0; 16,0; 10,0	14,66	25,0; 24,0; 22,0	23,66
R.T.2.	15,0; 11,0; 10,0	12,0	22,0; 23,0; 23,0	22,66
R.1.P.	18,0; 11,0; 15,0	14,66	26,0; 24,0; 25,0	25,0
R.2.P.	17,0; 13,0; 16,0	15,33	25,0; 20,0; 18,0	21,0
R.T.1.P.	14,0; 14,0; 16,0	15,0	24,0; 24,0; 24,0	24,0
R.T.2.P.	14,0; 15,0; 17,0	16,0	25,0; 25,0; 23,0	24,33

### 3.1.2 Rezultate și discuții

Datele prezentate în tabelul 3.2. arată că prin înlocuirea parțială a nisipului din rețetele de fabricație a țiglelor cu 5, 10 respectiv 15% cenușă, crește cantitatea de apă necesară unei lucrabilități a mortarului care să asigure funcționarea normală a utilajului de fasonare. Această creștere a apei necesare este determinată de suprafața specifică mare a cenușii în raport cu nisipul pe care îl substituie, cât și de faptul că unele granule de nisip sunt poroase și absorb o parte din apă.

Rezistențele mecanice ale țiglelor cu 5 și 10% cenușă (rețetele R.1 și R.2) sunt însă mai ridicate decât ale țiglelor de referință (rețeta R.0); aceasta se explică pe de o parte prin aportul cenușii la dezvoltarea rezistențelor mecanice pe seama activității sale puzzolanice, și pe de altă parte prin corectarea compoziției granulometrice a nisipului; nisipul utilizat în mod uzual (Telești) este mai sărac în fracțiuni fine decât se recomandă printr-o curbă granulometrică calculată conform relației Fuller-Bolomey.

Pentru 15% nisip substituit cu cenușă (rețeta R.3) rezistențele mecanice sunt mai slabe decât cele de referință; aceasta se explică prin creșterea exagerată a cantității de apă necesare pentru amestecare, cât și prin depășirea conținutului optim de fracțiuni fine din agregat – cu implicații negative asupra consumului de ciment.

Trebuie precizat că pentru proporția de 15% cenușă (rețeta R.3) mașina de fasonat țigle a funcționat defectuos, compactarea țiglelor nu a decurs uniform – ceea ce se reflectă în variația rezistențelor mecanice în limite largi.

Înlocuirea parțială a cimentului cu cenușă, în proporție de 5% (rețeta R.T.1) respectiv 10% (rețeta R.T.2) are efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice după 7 zile, dar cu mențiunea că pentru proporția de 10% cenușă rezistențele mecanice la 2 zile sunt afectate pozitiv.

În vederea reducerii necesarului de apă în rețetele cu conținut de cenușă s-a trecut la utilizarea unui plastifiant (PVAL, PAAH). Se observă că pe această cale se poate diminua sau chiar evita creșterea necesarului de apă, în rețetele cu cenușă. Rezistențele mecanice după 7 zile ale țiglelor obținute pe baza rețetelor cu adaos de plastifiant sunt cu 2÷7% mai mari decât ale țiglelor corespunzătoare dar fără adaos de plastifiant. După 2 zile însă rezistențele mecanice ale țiglelor cu adaos de plastifiant sunt practic egale sau chiar mai mici decât în lipsa acestuia, ceea ce arată că plastifiantul are și un efect de încetinire a procesului de interacțiune a cimentului cu apa.

Efectul pozitiv al plastifiantului de reducere a necesarului de apă se reflectă însă în mod esențial în scăderea porozității țiglelor și implicit în comportarea acestora în timp.

Rezultatele obținute conduc la următoarele concluzii:

- Prin utilizarea unor soluții tehnice uzuale în tehnologia betoanelor, bazate pe folosirea plastifiantilor și a adaosurilor de cenușă, se poate obține o îmbunătățire importantă a calității țiglelor din beton.
- Utilizarea cenușii de termocentrală în rețeta de fabricație a țiglelor conduce concomitent cu îmbunătățirea calității și la o reducere a prețului de cost; acesta este un aspect important în condițiile în care prețul nisipurilor este într-o continuă creștere.
- Înlocuirea nisipului cu cenușă de termocentrală sau înlocuirea cimentului cu cenușă în proporție de 5% are efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice ale țiglelor chiar după 2 zile de întărire. Ca aspect, țiglele cu cenușă prezintă o suprafață mult mai netedă.

### **3.2 Silicea ultrafină (SUF) adaos puzzolanic în rețetele de fabricație a țiglelor din beton**

#### **3.2.1. Caracteristicile silicei ultrafine (Tulcea)**

Silicea ultrafină, considerată în investigațiile realizate, a provenit de la întreprinderea FEROM Tulcea, unde rezultă ca subprodus în procesul de obținere a ferosiliciului – unul din principalele produse ale acestui combinat.

A fost luată în studiu în vederea introducerii în rețeta de fabricație a țiglelor din beton, cu scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-mecanice ale acestora. Caracteristicile fizico-chimice ale silicei ultrafine (SUF) de Tulcea au fost prezentate pe larg în capitolul 1.1.5.1. Principalele caracteristici fizico-chimice ale silicei utilizate sunt prezentate în tabelul 3.4.[106].

Tabelul 3.4. Caracteristici fizico-chimice ale silicei ultrafine

Compoziția chimică	Compoziții (%)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	
	92.13	2.09	1.52	0.95	1.80	1.08	<0.01	0.46	<0.01	
Pierdere la calcinare (%)						2.27				
Suprafața specifică BET (m <sup>2</sup> /g)						22.3				
Densitate (g/cm <sup>3</sup> )						2.52				

Comparativ cu alte sorturi de silice ultrafină (produse pe plan mondial), silicea ultrafină de la Tulcea se caracterizează printr – un conținut ridicat de SiO<sub>2</sub> restul constituenților fiind sub 2%. Ea are un caracter vitros, confirmat de difractograma din figura 3.3., care prezintă un “halou” centrat în jurul valorii de 3.9 Å. Prin tratare termică la 1100 (palier 4 ore), în acest material cristalizează α-cristobalitul (4.07 Å; 3.96 Å) și carbura de siliciu (2.59 Å), vezi figura 3.4.

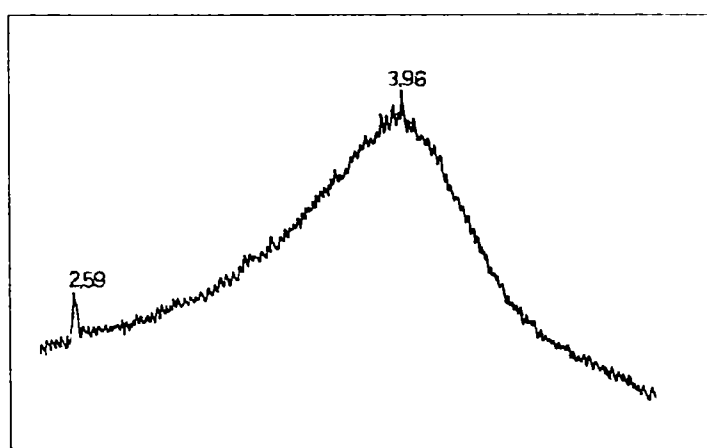


Figura 3.3. Diffractograma silicei ultrafine

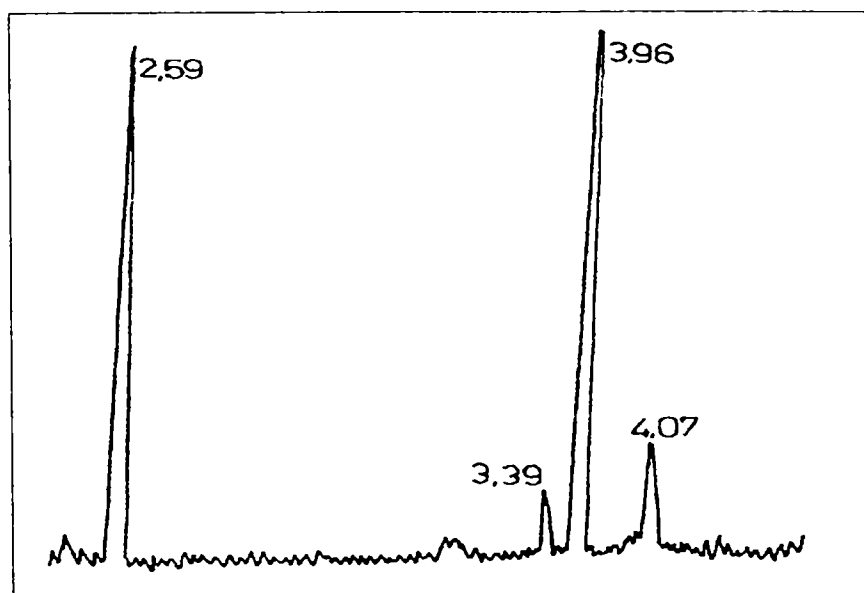


Figura 3.4. Diffractograma silicei ultrafine după tratare termică la 1100°C, palier 4 ore

Spectrul IR al silicei ultrafine prezentat în figura 3.5. evidențiază o serie de benzi de absorbție, cele mai intense fiind situate în domeniul  $1200 - 1300\text{cm}^{-1}$ . Aceste benzi de absorbție cu maxime la  $1100$ ,  $800$  și  $460\text{cm}^{-1}$  sunt caracteristice frecvenței de vibrație a legăturii Si – O. Banda de absorbție cea mai intensă este situată la  $1100\text{cm}^{-1}$  și sugerează un grad avansat de condensare a tetraedrilor silicatici în structura silicei ultrafine [52,53].

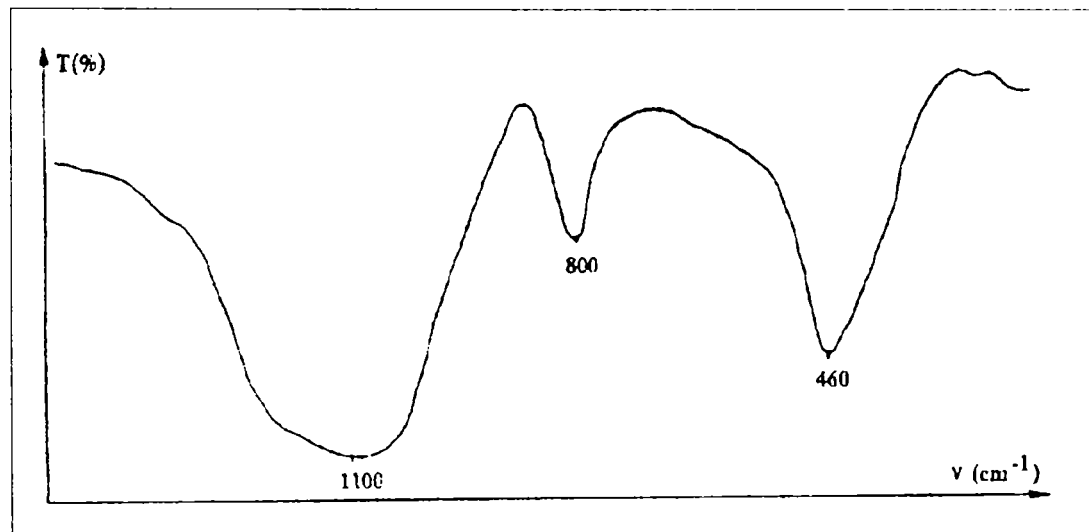


Figura 3.5. Spectrul IR al silicei ultrafine de Tulcea

Densitatea silicei ultrafine românești este de  $2,52\text{ g/cm}^3$  (apropiată de cea a silicei vitroase  $2,23\text{ g/cm}^3$ ), iar suprafața specifică, determinată prin metoda absorbției cu azot – BET, este de  $22,3\text{ m}^2/\text{g}$ .

Considerând granulele de silice ultrafină de formă sferică, densitatea și suprafața specifică a acestui material (Ssp), rezultă din calcul [24], pentru silicea ultrafină românească un diametru mediu de  $0,107\mu\text{m}$ .

Micrografiile prezentate în figura 3.6. pun în evidență un fenomen de aglomerare a particulelor sferice de dimensiuni submicronice (figura 3.6a.) în granule mai mari al căror diametru mediu este în general mai mare,  $10\mu\text{m}$  (figura 3.6. b.,c.)

Aglomerarea particulelor de silice ultrafină este semnalată în literatura de specialitate [26]. Laarad [106] constată un “grad de aglomerare” a particulelor de silice ultrafină – foarte mare, în cazul unor suspensii bazice ( $\text{pH} = 12$ ) și mai redus în betonul proaspăt cu aceeași silice ultrafină. Autorul consideră că în timpul omogenizării betonului, granulele de ciment și nisip pot acționa ca și “corpuri de măcinare”, determinând desfacerea aglomerărilor de silice ultrafină.

Activitatea hidraulică a silicei ultrafine a fost caracterizată prin capacitatea de legare a hidroxidului de calciu și urmărită analitic prin determinarea evoluției în timp a CaO legat de  $1\text{g}$  silice ultrafină din  $100\text{ ml}$  soluție saturată în CaO [45].



Figura 3.6. Micrografii ale silicei ultrafine

Rezultatele prezentate în figura 3.7. ilustrează o legare rapidă a oxidului de calciu din soluție în primele ore de la amestecare; după aproximativ 6 ore, viteza de legare a CaO scade sensibil aceasta tinzând asimptotic către o valoare de aproximativ 0.7g CaO/g de silice ultrafină, care se atinge după aproximativ 7 zile.

O asemenea alură a curbei de legare a CaO de către silicea ultrafină este în concordanță cu informațiile din literatura de specialitate. Uchikawa [15] consideră ca particulele submicronice de silice ultrafină se solubilizează într-o etapă inițială în soluții saturate în  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; formarea de hidrosilicați de tip CSH (I), cu raport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1$  începe după aproximativ 10 ore și are loc timp de aproximativ 1-7 zile, în funcție de oferta de CaO din amestecul de reacție.

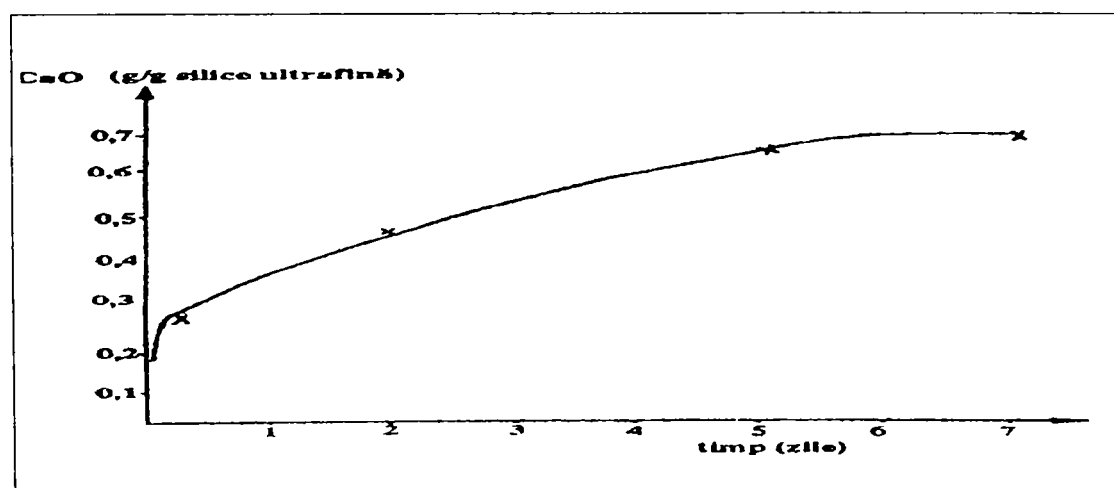


Figura 3.7 Legarea CaO de către silicea ultrafină în suspensii de 1 g silice ultrafină în 100 ml soluție saturată de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Ținând seama de conținutul de peste 90%  $\text{SiO}_2$  al silicei ultrafine, valoarea de 0.7g CaO legat de 1g de silice ultrafină ar corespunde transformării cvasiintegrale a  $\text{SiO}_2$  din aceasta, în hidrosilicați de tip CSH (1), în decurs de 7 zile.

În concluzie, se poate spune că silicea ultrafină utilizată în cadrul prezentei lucrări, este un material cu activitate hidraulică ridicată. Pentru diminuarea aglomerării particulelor submicronice de silice, lianți cu conținut de silice ultrafină, realizați și caracterizați în prezenta teză de doctorat s-au preparat prin omogenizare într-o moară cu bile tip Pulverisette și în anumite cazuri s-au folosit și aditivi plastifianți (superplastifianți) care au acționat și în sensul evitării acestor fenomene.

### 3.2.2 Determinari experimentale în condiții de laborator privind efectul unor adaosuri silicioase în rețetele de fabricație

S-a lucrat pe epruvete prismatice cu dimensiunile 40x40x160mm confecționate din mortare plastice.

Pornind de la rețeta de fabricație utilizată în mod curent s-au elaborat următoarele rețete :

- **R.O.** – rețeta de fabricație curentă utilizând următoarele materii prime:

Cantități:

- Nisip Telești fracțiunea 0÷3mm : 1312.5g
- Ciment CA 40:437.5g
- Apă: 230 ml

*Observație :* Cantitatea de apă în conformitate cu rețeta din fabrică ar fi fost 175 ml pentru obținerea mortarului plastic, care să poată fi pus corect în operă, a fost necesară cantitatea de 230 ml apă.

- **R.O. a** – diferă de rețeta R.O. doar prin faptul că s-a adăugat 1% plastifiant (raportat la cantitatea de ciment). Plastifiantul utilizat a fost ADDIMENT BV 3M (Hungary).

Cantități :

- Nisip Telești fracțiunea 0÷3 mm : 1312.5g
- Ciment CA 40:437.5g
- Plastifiant ADDIMENT BV 3M : 4.4ml
- Apă: 205 ml.

*Observație :* Lucrabilitatea mortarului obținut a fost similară cu cea a rețetei R.O., unde s-a utilizat o cantitate de 230 ml apă.



- **R.1.** – diferă de rețeta R.O. prin faptul că s-a înlocuit 10% din nisip cu cenușă de termocentrală (Rogojelu) – fracțiunea < 200μm.

Cantități:

- Nisip Telești fracțiunea 0÷3 mm :1181.5g
- Cenușă de termocentrală: 131.25g
- Ciment CA 40:437.5g
- Apă: 255 ml.

*Observație* : Cantitatea mai mare de apă (255 ml în loc de 230 ml) a fost impusă de prezența cenușii, urmărindu-se obținerea aceleiași lucrabilități ca la rețeta R.O.

- **R.2.** – diferă de rețeta R.O. prin faptul că s-a înlocuit 5% din nisip cu cenușă de termocentrală (Rogojelu) – fracțiunea < 200 μm.

Cantități:

- Nisip Telești fracțiunea 0÷3mm :1246.875g
- Cenușă de termocentrală: 65.625g
- Ciment CA 40:437.5g
- Apă: 240ml.

- **R.3.** – diferă de rețeta R.O. prin faptul că s-a înlocuit 5% din ciment cu silice ultrafină (SUF) Tulcea. S-a utilizat de asemenea plastifiantul ADDIMENT BV 3M.

Cantități:

- Nisip Telești fracțiunea 0÷3mm :1312.5g
- Ciment CA 40:437.5g
- Silice ultrafină (SUF) 21.875g
- Plastifiant ADDIMENT BV 3M :4.4ml
- Apă: 205ml.

*Observație* : Lucrabilitatea a fost similară cu cea a mortarelor de la rețetele anterioare.

Rezistențele mecanice au fost determinate conform standardului SR 3832-8/1999 recomandat pentru determinarea activității puzzolanice, și anume :

Epruvetele au fost păstrate în mediu umed 24 ore, după care s-a decofrat. În continuare epruvetele s-au păstrat 4 zile în apa potabilă la 20±2°C. În continuare epruvetele s-au păstrat 2 zile (mai exact 46 ore) în baie termostată la 50±2°C, iar în ultimele 2 ore temperatura băii s-a adus la 20±2°C.

S-a considerat că aceste condiții de lucru, recomandate pentru determinarea activității puzzolanice, sunt apropiate și de condițiile întâlnite la fabricarea țiglelor din beton.

Rezultatele privind rezistențele mecanice ale probelor [105], sunt prezentate în tabelul 3.5:

Tabelul 3.5 Rezistențele mecanice la încovoiere și compresiune

Rețeta	Rezistența la încovoiere [N/mm <sup>2</sup> ]	Rezistența la compresiune [N/mm <sup>2</sup> ]
R.O.	2.48	17.03
R.O.a	4.32	21.6
R.1 (10% cenusa)	3.95	21.8
R.2 (5% cenusa)	3.77	20.0
R.3 (5% SUF)	5.33	27.5

Rezultatele obținute conduc la următoarele concluzii (valabile pentru condițiile de lucru descrise):

1. Utilizarea plastifiantului BV 3M (în proporție de 1% raportat la cantitatea de ciment) permite reducerea apei necesare pentru obținerea mortarului plastic; în lipsa plastifiantului (rețeta R.O.) raportul  $\frac{A}{C} = 0.5257$ , iar în prezența plastifiantului (rețeta R.O. a) raportul  $\frac{A}{C} = 0.4686$ .
2. Reducerea apei necesare pentru obținerea mortarului plastic conduce la un spor al rezistențelor mecanice la încovoiere cu cca. 74%, iar al rezistențelor la compresiune cu cca. 24%.
3. Prin înlocuirea parțială a nisipului cu cenușa de termocentrală se obțin sporuri importante ale rezistențelor mecanice. Spre exemplu pentru rețeta R.1. (cu 10% cenușa) rezistențele mecanice la încovoiere sunt mai mari cu cca. 59%, iar la compresiune cu cca. 26% decât în cazul rețetei de referință(R.O). Utilizarea cenușii de termocentrală presupune însă un necesar mai mare de apă pentru amestecare ( $\frac{A}{C} = 0.5828$  față de 0.5257).
4. Prin utilizarea silicei ultrafine ( SUF) de Tulcea (R3) cu înlocuirea a 5% din cantitatea de ciment se obțin sporuri foarte importante ale rezistențelor mecanice, raportate la rețeta R.O.a – în ambele rețete s-a utilizat plastifiantul BV 3M în proporție de 1%.

## CAPITOLUL 4

### ADITIVI ORGANICI FOLOSIȚI LA FABRICAREA ȚIGLELOR DIN BETON ȘI CARACTERIZAREA LOR

#### 4.1. Utilizarea aditivilor organici în rețetele de fabricație a țiglelor din beton – considerații generale

Producția de țigle din beton cunoaște în prezent o importantă extindere și o diversificare a gamei coloristice. Una dintre principalele condiții de calitate a țiglelor din beton vizează creșterea compactității acestora; pe această cale se reduce permeabilitatea lor față de apă și mai ales se îmbunătățește comportarea în timp față de procesele de gelivitate.

Direcțiile principale pentru obținerea unor compactități sporite a produselor din beton sunt următoarele:

- a) utilizarea unui agregat (nisip) cu caracteristici optime din punct de vedere a compoziției granulometrice și a compoziției mineralogice.
- b) adăugarea unor pulberi ultrafine, hidraulic active, capabile să umple mai bine porii capilari și microfisurile din piatra de ciment. Dintre adaosurile utilizate în acest scop sunt bine cunoscute cenușile volante de la electrofiltrele centralelor electrice [32,33]. Avantajele tehnico-economice ale acestora sunt multiple: reducerea consumului de ciment și nisip, corecția compoziției granulometrice a nisipului și îmbunătățirea lucrabilității betonului, ameliorarea aspectului suprafeței betonului, creșterea impermeabilității betonului.

Un alt adaos mult studiat în ultimii ani [1,17,32,106,108] este silicea ultrafină (SUF) – un subprodus din industria ferosiliciului. Datorită structurii amorfe și a unei suprafețe specifice foarte mari SUF prezintă o foarte bună activitate puzzolanică; pe lângă activitatea puzzolanică SUF are și un puternic efect pozitiv ca filler, care umple porii capilari din pastele de ciment, conducând la creșterea compactității betonului; pe această cale se obțin sisteme liante de tip DSP (densified system with homogenous arranged ultrafine particles)[1].

- c) utilizarea unor adaosuri superplastifiante, a caror acțiune complexă conduce la sporirea lucrabilității betonului, reducerea necesarului de apă și creșterea compactității betonului.
- d) elaborarea unor betoane lipsite de macrodefecte (Macro Defect Free-MDF) obținute din mase liante complexe (organominerale) în care cimentul

portland sau aluminos este asociat cu polimeri organici (alcool polivinilic, poliacetat de vinil, hidroxi-metilceluloză, poliacrilamidă, etc).

Spre exemplu în literatură [108] s-a arătat că s-au obținut mase MDF pe bază de ciment portland și hidroxipropil-metilceluloza sau poliacrilamidă, care dezvoltă rezistențe la încovoiere mult îmbunătățite (până la  $65\text{N/mm}^2$ ) având o porozitate totală sub 30% și dimensiune maximă a porilor de circa  $200\mu\text{m}$ . Utilizând ciment aluminos și polimeri de tipul alcoolului polivinilic sau poliacetatului de vinil s-au obținut mase MDF în care prezența polimerilor a determinat creșteri spectaculoase ale rezistențelor la încovoiere (între 50% și 425%) – având porozitate totală sub 9% [108,109,110].

Studii laborioase și sistematice privind structura și proprietățile unor sisteme liante complexe organo-minerale au fost realizate de către M. Coarnă, în cadrul tezei de doctorat [111].

Primele trei dintre direcțiile de obținere a unor produse din beton cu compactități sporite au fost abordate în cadrul unor lucrări anterioare [97,105].

În continuare sunt prezentate rezultatele privind obținerea unor mase liante complexe pornind de la două tipuri de ciment portland, prin adaos de cenușă de termocentrală, silice ultrafină (SUF) și alcool polivinilic (PVAL)[112,113].

## 4.2. Determinări experimentale

Într-o primă etapă determinările s-au efectuat în *condiții de laborator*.

Rețetele maselor studiate derivă de la rețeta de fabricație a țiglelor din beton – utilizată în mod curent la S.C. FIBROCIM S.A. TG-JIU. S-a utilizat nisip fracțiunea 0÷3mm, două sorturi de ciment (I.42,5R și I.32,5R) și cenușă de termocentrală (Rogojelu) – puse la dispoziție de către S.C. FIBROCIM S.A. TG-JIU. Caracteristicile fizico-chimice ale celor două cimente sunt prezentate în tabelul 4.1.

Se poate remarca faptul că rezistențele mecanice superioare dezvoltate de cimentul I.42,5R în raport cu cimentul I32,5R sunt asigurate pe baza unei suprafețe specifice mai mari ( $3565\text{ cm}^2/\text{g}$ ), în condițiile în care conținutul de  $\text{C}_3\text{S}$  este chiar mai redus.

Cenușa de termocentrală utilizată conține următorii constituenți mineralogici: cuarț ( $\text{SiO}_2$ ), anortit ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) și fază sticloasă. Conținutul de carbon din cenușă este de 4,1%.

Compoziția granulometrică a cenușii (determinată cu un granulometru FRITSCH Aanalysette 22 este redată în figura 4.1. Se poate remarca un conținut de 92,75% particule sub  $200\mu\text{m}$ , respectiv 62,77% sub  $100\mu\text{m}$ , diametrul median  $d_{50}$  fiind  $78,74\mu\text{m}$ .

Pe baza datelor din literatură și a unor rezultate anterioare, în unele rețete s-a utilizat adaos de silice ultrafină rezultată la obținerea ferosiliciului (Tulcea).

Tabelul 4.1. Caracteristici fizico-chimice ale celor două cimenturi utilizate

Tipul încercării		Ciment I.42,5R	Ciment I.32,5R
<b>ÎNCERCĂRI FIZICE</b>			
Apa de consistență Standard (%)		30,4	29,8
Timp de priză	Început (minute)	120	135
	Sfârșit (ore și minute)	4h	4h 10 min
Suprafața specifică (Blaine) (cm <sup>2</sup> /g)		3565	2978
<b>ÎNCERCĂRI MECANICE</b>			
2 zile	Rez. mecanică la încovoiere (N/mm <sup>2</sup> )	5,3	3,3
	Rez. mecanică la încovoiere (N/mm <sup>2</sup> )	29,6	24,1
28 zile	Rez. mecanică la încovoiere (N/mm <sup>2</sup> )	8,4	6,7
	Rez. mecanică la încovoiere (N/mm <sup>2</sup> )	51,4	45,4
<b>ÎNCERCĂRI CHIMICE</b>			
CaO [%]		61,87	62,27
SiO <sub>2</sub> [%]		19,95	20,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]		5,58	4,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]		2,71	4,12
MgO [%]		2,54	1,91
CaO liber [%]		1,12	0,36
K <sub>2</sub> O [%]		1,30	1,28
Na <sub>2</sub> O [%]		0,34	0,32
SO <sub>3</sub> [%]		3,19	2,82
P.C. [%]		1,38	1,30
C <sub>3</sub> S [%]		45,15	50,32
C <sub>2</sub> S [%]		23,17	21,01
C <sub>4</sub> AF [%]		8,20	12,5
C <sub>3</sub> A [%]		10,20	5,5

Polimerul utilizat PVAL 90-98 este un alcool polivinilic, sub formă de pulbere de culoare albă cu grad de hidroliză 98% (fabricat de S.C. ROMACRIL S.A. RÂȘNOV).

Pentru reducerea cantității de apă de amestecare și mărirea lucrabilității mortarelor s-a folosit plastifiant BV 3M.

Rețetele maselor studiate sunt prezentate în tabelele 4.2 și 4.3. Diferența între compozițiile similare prezentate în cele două tabele constă în tipul de ciment utilizat: ciment I.42.5R în rețetele din tabelul 4.2. respectiv ciment I.32,5R în rețetele din tabelul 4.3. În plus conținutul de PVAL în rețetele din tabelul 4.2. este 5% raportat la cantitatea de ciment, iar în rețetele din tabelul 4.3. este 2.5%.

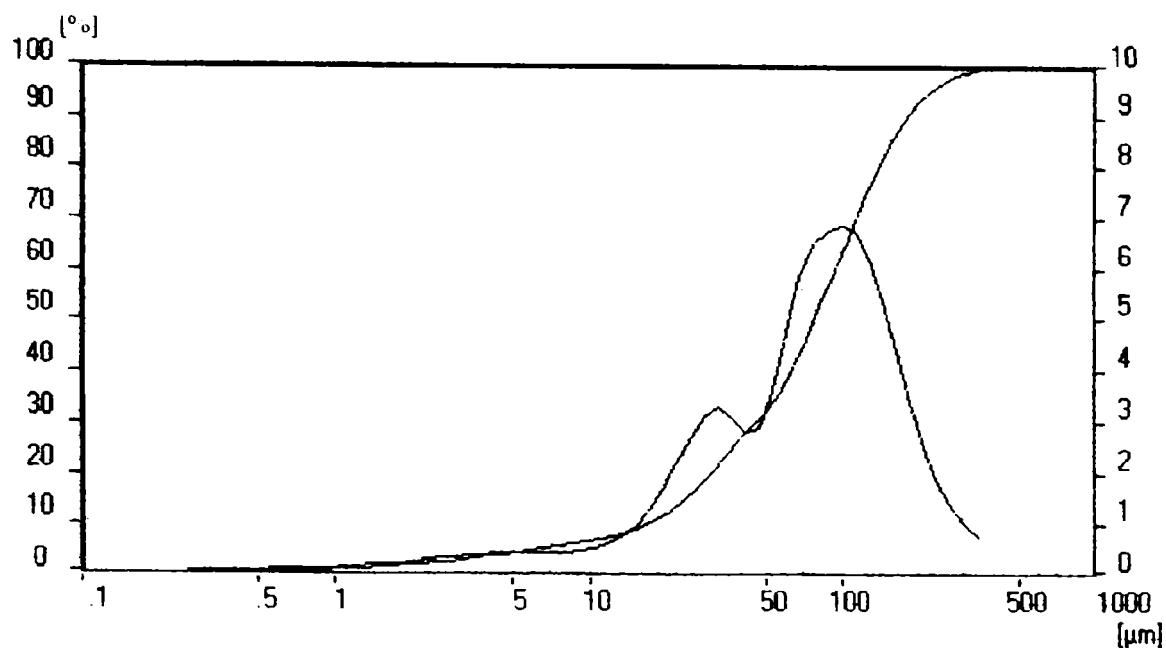


Figura 4.1. Compoziția granulometrică a cenușii de Rogojelu

Alcoolul polivinilic s-a adăugat sub formă de pulbere în probele IA, iar în restul probelor s-a adăugat sub formă de suspensie – obținută prin amestecarea pulberii PVAL cu 150ml apă, cu 24 ore înainte de prepararea mortarelor.

Rezistențele mecanice la compresiune s-au determinat pe epruvete cubice (3x3x3cm), realizate din mortare conform rețetelor prezentate de asemenea în tabelele 4.2 și 4.3. supuse compactării pe masa de șoc (în două straturi, cu câte 60 de șocuri în timp de 55-62 sec).

Tabelul 4.2. Rețetele maselor studiate cu ciment I42,5 R

Rețeta	Rețeta mortar						
	Ciment I42,5R [g]	Nisip [g]	Cenușă [g]	SUF [g]	PVAL [g]	Plastifiant [ml]	Apă [ml]
I (standard)	300	900	0	0	0	0	166
IA	300	900	0	0	15	0	216
IB	300	900	0	0	15	0	199
II	300	810	90	0	0	0	194
IIA	300	810	90	0	15	0	222
III	300	810	90	0	0	3	180
IIIA	300	810	90	7,5	15	3	196
IV	292,5	900	0	7,5	0	3	164
IVA	292,5	900	0	7,5	15	3	194
V	292,5	810	90	7,5	0	3	184
VA	292,5	810	90	7,5	15	3	229



Tabelul 4.3. Rețetele maselor studiate cu ciment I32,5 R

Rețeta	Compoziție						
	Ciment I32,5R [g]	Nisip [g]	Cenușă [g]	SUF [g]	PVAL [g]	Plastifiant [ml]	Apă [ml]
I(standard)	300	900	0	0	0	0	178
1A	300	900	0	0	7,5	0	192
1B	300	900	0	0	7,5	0	200
2	300	810	90	0	0	0	182
2A	300	810	90	0	7,5	0	213
3	300	810	90	0	0	3	164
3A	300	810	90	7,5	7,5	3	200
4	292,5	900	0	7,5	0	3	165
4A	292,5	900	0	7,5	7,5	3	172
5	292,5	810	90	7,5	0	3	169
5A	292,5	810	90	7,5	7,5	3	208

După confecționare probele au fost păstrate 24 ore în aer umed, decofrate și apoi păstrate în apă. Rezistențele mecanice determinate după diferite termene (3,7,14 și 28 zile) sunt prezentate în tabelele 4.4 și 4.5.

Tabelul 4.4. Rezistențele mecanice [N/mm<sup>2</sup>] ale maselor cu ciment I42,5R

Rețeta	Compresiune mecanică [N/mm <sup>2</sup> ]			
	3zile	7 zile	14 zile	28 zile
I(standard)	23,7	30,2	41,4	41,2
IA	6,3	7,6	11,2	16,7
IB	8,1	12,5	13,4	18,3
II	17,1	23	25,5	34,9
IIA	10,1	13,7	17,1	24,2
III	16,2	25,6	33,2	40,2
IIIA	10,9	18,2	18,9	20,8
IV	11	21,9	23,1	39,1
IVA	10	19,5	21,9	32,6
V	22,5	23,4	34,3	38,3
VA	12,2	17,9	18,2	23,7

În a doua etapă determinările experimentale s-au realizat în condiții industriale, în cadrul S.C. FIBROCIM S.A. Târgu Jiu. S-a lucrat pe șarje de fabricație întregi, determinările efectuându-se pe țigle prelevate de la decofrare.

Tabelul 4.5. Rezistențele mecanice [N/mm<sup>2</sup>] ale maselor cu ciment I 32,5R

Rețeta	Compresiune mecanică [N/mm <sup>2</sup> ]			
	3 zile	7 zile	14 zile	28 zile
I(standard)	9,4	13,1	21,5	24,6
1A	7,2	9,3	15	19,9
1B	11,6	16,6	25	26,5
2	11,7	14,5	23,9	25
2A	7	12,4	19,1	19,2
3	13,1	20,9	28,9	29
3A	9	13	21	24
4	17,6	25,1	33,2	35,1
4A	11,6	20,2	29,2	34,1
5	13,5	19,9	28,4	35,7
5A	9,9	16,5	23,5	25,7

În această etapă s-a utilizat numai ciment de tipul I42,5R cu care se lucrează în mod uzual la fabricarea țiglelor. Aditivul plastifiant folosit a fost BETOPLAST STANDARD produs de NEOTECHNIC MACON, adăugat în proporție de 1% față de cantitatea de ciment. Rețetele utilizate sunt prezentate în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Rețetele maselor studiate în condiții industriale

Component	Nisip(0÷3) mm[kg]	Ciment I42,5R	Apă [l]	Cenușă [kg]	Plastifiant [kg]	P.V.A. [kg]
R.0	150	55	10	-	-	-
R.1	142,5	55	12	7,5	-	-
R.2	135	55	15,5	15	-	-
R.3	127,5	55	18	22,5	-	-
R.T.1	150	52,25	11	2,75	-	-
R.T.2	150	49,5	11,5	5,5	-	-
R.T.3	150	46,75	11	8,25	-	-
R.1a	142,5	55	10,5	7,5	0,55	-
R.2a	135	55	15	15	0,55	-
R.3a	127,5	55	16	22,5	0,55	-
R.T.1a	150	52,25	9	2,75	0,522	-
R.T.2a	150	49,5	9	5,5	0,495	-
R.T.3a	150	46,75	10	8,25	0,467	-
R(P.V.A.L.)	150	55	-	-	-	3

Caracteristicile mecanice respectiv rezultatele încercărilor la încovoiere sunt prezentate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Rezultatele încercărilor la încovoiere a țiglelor, după diferite termene de întărire

Rețeta	Forța de rupere după 2 zile [kN]		Forța de rupere după 7 zile [kN]		Forța de rupere după 14 zile [kN]		Forța de rupere după 28 zile [kN]	
	F <sub>i</sub>	F <sub>m</sub>	F <sub>i</sub>	F <sub>m</sub>	F <sub>m</sub>	F <sub>i</sub>	F <sub>i</sub>	F <sub>m</sub>
R0	2,3 2,4 2,8	2,5	3,0 2,7 2,9	2,8	2,8	2,7 3,0	2,8 3,2 3,0	3,0
R1	3,2 2,7 2,9	2,9	3,2 3,0 2,9	3,0	3,0	3,2 2,9	3,0 3,4 3,1	3,1
R1a	2,5 2,8 2,7	2,6	2,9 2,7 2,5	2,5	2,7	2,8 2,2	3,5 3,2 3,6	3,4
R2	2,9 2,6 2,8	2,7	2,7 2,6 2,6	2,8	2,6	2,9 2,7	3,0 2,6 2,8	2,8
R2a	2,9 2,8 2,3	2,6	2,7 2,4 2,6	3,1	2,5	2,9 3,3	2,9 3,0 3,2	3,0
R3	2,6 2,4 2,0	2,3	2,5 2,6 2,3	2,7	2,4	2,8 2,6	3,0 3,2 3,1	3,1
R3a	1,8 2,0 2,4	2,0	2,0 2,2 2,1	2,5	2,1	2,5 2,6	2,6 2,9 2,7	2,7
RT1	2,9 2,8 3,2	2,9	2,9 2,9 2,7	3,1	2,8	3,3 3,0	3,0 2,9 3,2	3,0
RT1a	3,0 3,2 2,8	3,0	3,2 3,4 3,5	3,4	3,3	3,4 3,5	3,4 3,5 3,7	3,5
RT2	2,8 2,6 3,0	2,8	3,1 3,0 2,9	2,7	3,0	2,5 2,9	2,8 2,9 2,6	3,7
RT2a	2,6 2,7 2,5	2,6	3,3 3,0 3,2	3,4	3,1	3,3 3,7	3,7 3,7 3,4	3,6
RT3	2,1 2,5 2,4	2,3	2,9 2,7 2,5	3,2	2,7	2,9 3,5	3,5 3,1 3,2	3,2
RT3a	2,2 2,7 2,4	2,4	3,0 3,2 2,8	3,4	3,0	3,1 3,7	3,0 3,3 3,2	3,1
PVAL	1,2 1,0 8,0	1,0	9,0 1,2 1,5	1,4	1,2	1,3 1,5	1,6 2,1 2,4	2,0

Încercările s-au efectuat pe țigle prelevate de la decofrare, conform standardelor internaționale [114,115], comportarea țiglelor la încovoiere caracterizându-se prin forța suportată de acestea fără a fi raportată la suprafață. Acest mod de exprimare a rezistenței la încovoiere a țiglelor din beton este justificat de profilul complex al secțiunii de rupere a țiglei, figura 4.2.

Mașina de încercat are două reazeme inferioare metalice cu profil rotunjit, așezate în același plan, distanța dintre axele lor este egală cu 2/3 din lungimea sub cioc a țiglei și un reazem superior metalic, cu profil rotunjit în poziție centrală față de cele două reazeme inferioare așa cum este prezentat în figura 4.3., încercarea făcându-se conform figurii 4.4.

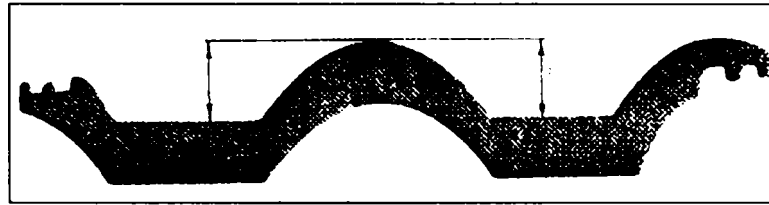


Figura 4.2. Profilul țiglei

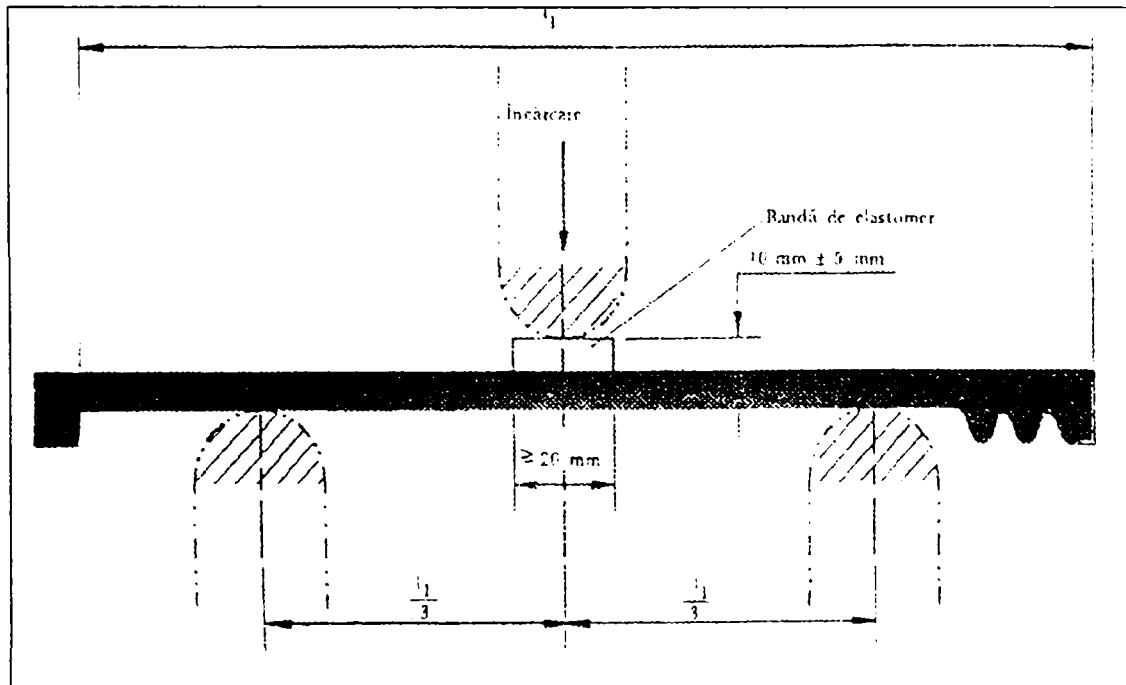


Figura 4.3. Secțiune mașina de încercat

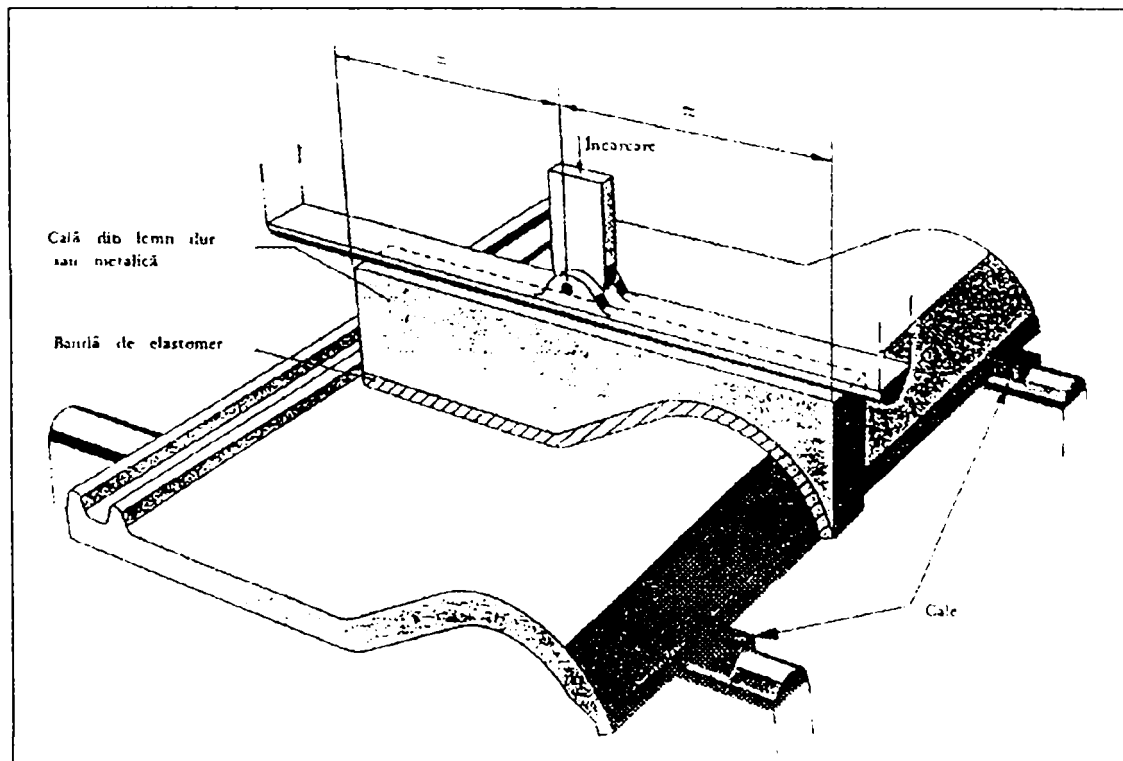


Figura 4.4. Mașina de încercat

### 4.3. Rezultate și discuții

Pentru determinările efectuate în **condiții de laborator**, rezultatele prezentate în tabelele 4.2. și 4.3. arată că efectul adaosului de PVAL, cenușă de temocentrală și silice ultrafină diferă esențial pentru cele două tipuri de ciment: în cazul utilizării cimentului I.42,5R (rezultate prezentate în tabelul 4.2.) efectul adaosurilor se regăsește într-o scădere a rezistențelor mecanice la compresiune; în cazul utilizării cimentului I.32,5R (rezultate prezentate în tabelul 4.3.) adaosurile utilizate conduc la îmbunătățirea rezistențelor la compresiune pentru majoritatea rețetelor:

#### În cazul probelor obținute cu ciment I.42,5R:

- un prim efect al adaosului de PVAL de 5% raportat la ciment, este cel de scădere a rezistențelor mecanice după 3 zile, care reflectă o încetinire a proceselor de hidratare ale cimentului, atât în probele fără cenușă cât și în cele cu cenușă și chiar în cele cu adaos de silice ultrafină.
- adaosul de PVAL determină o creștere importantă a cantității de apă de amestecare, în special când se adaugă sub formă de pulbere.
- înlocuirea parțială a nisipului cu cenușă (proba II) determină creșterea importantă a necesarului de apă, cu efect negativ asupra rezistențelor mecanice; acest efect negativ se reduce însă mult prin folosirea plastifiantului.
- în rețetele studiate, înlocuirea cimentului I42,5R cu silice ultrafină în proporție de 2.5% nu se regăsește într-un efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice; după 28 de zile rezistențele se apropie de cele ale probei etalon, dar la 3 zile rezistențele sunt sensibil mai mici, ceea ce poate fi explicat prin efectul plastifiantului.

#### În cazul probelor obținute cu ciment I.32,5R:

- se constată că adaosul de PVAL, în proporție de 2,5% în raport cu cimentul, are un efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice ale probei IB în care alcoolul s-a adăugat sub formă de suspensie;
- înlocuirea parțială a nisipului cu cenușă are efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice (proba II); adaosul de PVAL la probele cu conținut de cenușă mărește necesarul de apă - cu efect negativ asupra rezistențelor mecanice;
- înlocuirea parțială a cimentului I.32,5R cu silice ultrafină conduce la creșterea rezistențelor mecanice la compresiune; adaosul de PVAL la

probele cu conținut de silice ultrafină conduce la o ușoară diminuare a rezistențelor mecanice la compresiune.

Se poate spune că rezultatele obținute până în prezent nu confirmă un efect pozitiv clar al adaosului de PVAL asupra rezistențelor mecanice ale probelor: în cazul folosirii unui ciment de marcă superioară I.42,5R efectul este chiar negativ.

În plus adaosul de polimer mărește cantitatea de apă de amestecare necesară asigurării unei lucrabilități normale a mortarelor și face necesară utilizarea unui plastifiant.

În cazul probelor realizate cu ciment I.32,5R se constată că adaosul de 2,5% PVAL conduce la un efect pozitiv superior față de cel obținut prin substituția a 10% din nisip cu cenușă, dar inferior față de cel obținut prin substituția a 2,5% din ciment cu silice ultrafină. Asocierea adaosului de polimer cu adaos de cenușă sau silice ultrafină nu se regăsește într-o însumare a efectelor pozitive.

În privința diferențelor privind comportarea celor două tipuri de cimenturi studiate, față de adaosurile utilizate, este greu de dat o explicație clară și convingătoare. Diferențele trebuie căutate în primul rând în suprafețele specifice diferite: cimentul I42,5R – cu suprafață specifică mai mare interacționează mai rapid cu apa, cu formarea mai rapidă a unei soluții intergranulare saturată în  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , eventual cu precipitare de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

În cazul cimentului I32,5R aceste procese vor avea o cinetică mai lentă, ca urmare a dimensiunilor mai mari a particulelor de ciment. Aceste diferențe se vor regăsi în interacțiunea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cu  $\text{SiO}_2$  reactiv din cenușă sau SUF (reacția puzzolanică), iar în final se vor regăsi în caracteristicile hidrosilicațiilor de calciu formați prin reacția puzzolanică și în mod implicit în rezistențele mecanice.

Rezultatele experimentale arată clar că efectul aceluiași adaos puzzolanic este inferior (sau chiar negativ) în cazul cimentului I42,5R, adică acolo unde procesul de hidratare se petrece mai rapid. Nu este însă lipsit de importanță faptul că acest ciment prezintă un conținut mai redus de  $\text{C}_3\text{S}$  decât cimentul I32,5R studiat și în mod implicit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  format la hidratare va fi în proporție mai mică.

În ceea ce privește efectul adaosului de polimer, acesta influențează într-o primă etapă procesele de hidratare prin formarea unei pelicule organice la suprafața particulelor de ciment; se constată că acest efect este de încetinire a proceselor de hidratare și dezvoltare a rezistențelor mecanice. În schimb efectul polimerului în spațiile intergranulare este menit să îmbunătățească aderența între fazele rezultate prin hidratare, să umple microfisurile și să scadă concentrația de macrodefecte. În ce măsură au loc efectele pozitive dorite depinde în mare măsură de caracteristicile produșilor de hidratare (care la rândul lor depind de caracteristicile cimentului utilizat) și de asemenea de caracteristicile polimerului.

Pentru determinările efectuate în *condiții industriale* au fost respectate prescripțiile standardelor internaționale [114,115]. Valoarea minimă impusă pentru forța suportată de țigle la încovoiere este stabilită în funcție de dimensiunile și profilul țiglelor. Pentru țiglele fabricate de S.C. FIBROCIM S.A., valoarea minimă a forței la care trebuie să reziste (reflectând rezistența la încovoiere) este de 2000



N, după 28 zile de întărire. Rezultatele încercărilor la încovoiere sunt prezentate în tabelul 4.7.

Analiza valorilor din tabelul 4.7. arată că după 28 de zile de întărire, practic toate rețetele studiate conduc la țigle care îndeplinesc condiția minimă de rezistență la o forță de rupere prin încovoiere de cel puțin 2000 N.

În privința efectului adaosurilor se constată următoarele:

- substituția parțială a nisipului cu cenușă de termocentrală, în proporție de 5% (rețeta R.1), 10% (rețeta R.2), și 15% (rețeta R.3) influențează pozitiv rezistențele mecanice ale țiglelor; se constată însă o creștere a cantității de apă necesară pentru obținerea consistenței care să permită fasonarea normală a țiglelor;
- utilizarea plastifiantului permite reducerea necesarului de apă, dar are și un rol întârziator asupra procesului de hidratare – manifestat prin scăderea rezistențelor mecanice la 2 zile și 7 zile; rezistențele mecanice după 28 de zile sunt influențate însă pozitiv.

Efectul pozitiv al substituției parțiale a nisipului cu cenușa de termocentrală se poate explica prin îmbunătățirea spectrului granulometric al agregatului și obținerea unei compactități mai bune. Acest efect se adaugă la cel rezultat din activitatea puzzolanică a cenușii.

Efectul pozitiv asupra rezistențelor mecanice după 28 zile, manifestat de plastifiant, poate fi asociat cu reducerea necesarului de apă și în mod implicit a porozității rezultate la evaporarea excesului de apă.

- substituția parțială a cimentului cu cenușă de termocentrală, în proporție de 5%, 10% respectiv 15% (rețetele RT1, RT2 și RT3) conduce la rezistențe mecanice foarte bune: probele RT1 și RT2 au după 2 zile și 7 zile chiar rezistențe mai bune decât proba de referință (R0); proba RT3 are însă rezistențe inferioare probei etalon. Efectul pozitiv se datorește activității puzzolanice a cenușii și presupune un optim privind raportul între  $\text{Ca(OH)}_2$  eliberat la hidratarea cimentului și silicea reactivă din cenușă.
- adaosul de plastifiant în rețetele RT1a, RT2a și RT3a se regăsește în reducerea necesarului de apă și un efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice, similar cu seria anterioară de probe;
- rețeta în care s-a adăugat 2% alcool polivinilic – raportat la ciment, conduce la rezistențe mecanice mult inferioare față de rețeta etalon; aceste rezultate confirmă determinările de laborator, care au arătat că în cazul cimentului I.42,5R adaosul de alcool polivinilic are efect negativ.

#### 4.4. Concluzii:

Determinările în condiții de laborator evidențiază o comportare diferită a celor două cimenturi studiate:

- în cazul cimentului I.42,5R toate adaosurile studiate au efect negativ asupra rezistențelor mecanice; surprinzător este faptul că și silicea ultrafină (SUF) are efect nefavorabil.
- în cazul cimentului I.32,5R adaosul de SUF, SUF+PVAL, cenușă respectiv cenușă + PVAL au un efect pozitiv semnificativ asupra rezistențelor mecanice; acest efect este maxim în cazul SUF – când rezistențele la compresiune cresc cu 87% după o zi de întărire și cu 42% după 28 zile; în aceste probe s-a folosit și plastifiant pentru reducerea necesarului de apă;
- adaosul de PVAL sub formă de suspensie are efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice chiar și în cazul unui necesar de apă mărit – în lipsa plastifiantului; când aceeași proporție de polimer se adaugă sub formă de pulbere efectul este negativ; aceasta se poate explica printr-o umflare a polimerului, după punerea în operă a epruvetelor, în paralel cu hidratarea cimentului și alterarea structurii de rezistență.

Determinările în condiții industriale s-au realizat cu ciment I42,5R și s-a urmărit comportarea la încovoire a țiglelor, conform standardelor în vigoare. Rezultatele arată că:

- substituția parțială a nisipului cu cenușă, precum și a cimentului cu cenușă se regăsește în rezistențele la încovoire ale țiglelor, foarte apropiate sau chiar mai bune față de rețeta etalon; aceste rezistențe se obțin chiar în condițiile unei cantități de apă mai mari necesară pentru lucrabilitatea normală a mortarelor; aceasta înseamnă și o porozitate mai ridicată a țiglelor;
- utilizarea plastifiantului în rețetele cu adaos de cenușă permite scăderea necesarului de apă până la valori comparabile cu rețeta etalon, rezistențele mecanice sporesc semnificativ;
- adaosul de PVAL influențează negativ rezistențele mecanice, similar cu efectul acestui adaos la cimentul I.42,5R în condiții de laborator.

În continuare s-a urmărit caracterizarea țiglelor din beton obținute pe baza unor mase liante complexe din punct de vedere textural și corelarea caracteristicilor texturale cu rezistențele mecanice și comportarea la gelivitate.

Rezultatele obținute au făcut obiectul unor lucrări publicate [116,117].

#### **4.5. Caracterizarea țiglelor din punct de vedere al porozității, texturii și comportării la gelivitate**

Determinările s-au efectuat pe țigle din beton, realizate în condiții industriale, în cadrul S.C. FIBROCIM S.A. Târgu Jiu. S-a lucrat pe șarje de fabricație întregi, din care au fost prelevate țigle după decofrare. S-a lucrat cu ciment I.42,5R; plastifiantul folosit a fost BETOPLAST STANDARD, produs de NEOTECHNIC MACON, adăugat în proporție de 1% față de cantitatea de ciment. Rețetele utilizate sunt prezentate în tabelul 4.8. S-au folosit aceleași rețete de

fabricație care au fost prezentate în tabelul 4.6., mai puțin rețeta cu conținut de PVAL-datorită rezultatelor necorespunzătoare obținute cu aceasta.

Încercările mecanice s-au efectuat conform [114,115]. Modul de exprimare a rezistenței la încovoiere a țiglelor din beton este justificat de profilul complex al secțiunii de rupere a țiglei, figura 4.2. Detaliile constructive ale mașinii de încercare și modul de exprimare a rezultatelor încercărilor sunt precizate în SR EN 491/1999, punctul 4.5. La punctul 4.5.5. se precizează că pentru caracterizarea rezistenței la încovoiere a țiglelor se poate compara valoarea individuală a forțelor de rupere a fiecărei țigle ( $F_i$ ) cu valoarea minimă impusă prin SR EN 490/1999. Acest criteriu s-a folosit în cadrul prezentei lucrări. Valoarea minimă a acestei forțe impusă de standarde, este în funcție de dimensiunile și profilul țiglelor. Pentru țiglele fabricate de S.C. FIBROCIM S.A., valoarea minimă a forței la care trebuie să reziste (reflectând rezistența la încovoiere) este de 2000 N după 28 zile de întărire.

Caracterizarea țiglelor din punct de vedere textural s-a făcut prin porozimetrie cu mercur, utilizând un porozimetru Pascal 140 - 240 și microscopie electronică de baleaj, utilizând un microscop electronic de baleaj Hitachi S 2600N

Comportarea țiglelor la gelivitate s-a urmărit conform SR EN 491/1999. După seria de 25 de cicluri de îngheț-dezghet, țiglele au fost păstrate 14 zile la temperatura camerei și apoi s-au efectuat încercările de rezistență la încovoiere.

Tabelul 4.8. Rețetele maselor preparate în condiții industriale

Rețeta	Nisip (0÷3mm) [kg]	Ciment I.42,5R [kg]	Apă [l]	Cenușă [kg]	Plastifiant [kg]	Alcool polivinilic [kg]
<b>R.0</b>	150	55	10	-	-	-
<b>R.1</b>	142,5	55	12	7,5	-	-
<b>R.2</b>	135	55	15,5	15	-	-
<b>R.3</b>	127,5	55	18	22,5	-	-
<b>R.T.1</b>	150	52,25	11	2,75	-	-
<b>R.T.2</b>	150	49,5	11,5	5,5	-	-
<b>R.T.3</b>	142,5	46,75	11	8,25	-	-
<b>R.1a</b>	135	55	10,5	7,5	0,55	-
<b>R.2a</b>	127,5	55	15	15	0,55	-
<b>R.3a</b>	150	55	16	22,5	0,55	-
<b>R.T.1a</b>	150	52,25	9	2,75	0,522	-
<b>R.T.2a</b>	150	49,5	9	5,5	0,495	-
<b>R.T.3a</b>	150	46,75	10	8,25	0,467	-

#### 4.6. Rezultate și discuții

Rezultatele încercărilor la încovoiere, după 2,7,14 și 28 de zile de întărire a țiglelor, sunt prezentate în tabelul 4.7.  $F_i$  reprezintă forța individuală de rupere a fiecărei țigle; pentru o comparație mai ușoară a rezultatelor s-a calculat și valoarea medie,  $F_m$ .

Rezultatele încercărilor la încovoiere, efectuate pe țigle întărite după 28 de zile și apoi supuse ciclurilor de îngheț-dezghheț (25 cicluri) sunt prezentate în tabelul 4.9.

Încercările de impermeabilitate și rezistență la încovoiere se realizează pentru a se asigura că nu se produce scăderea calității țiglelor, după ciclurile de îngheț – dezghheț conform SR EN 490 – 1999.

Tabelul 4.9. Rezultatele încercărilor la încovoiere ale probelor supuse ciclurilor de gelivitate

Rețeta	Forțe de rupere după 28 de zile pe țigle nesupuse testului de gelivitate [kN]			$F_m$	Forțe individuale de rupere ale probelor supuse testului de gelivitate [kN]			Forța medie de rupere a probelor supuse testului de gelivitate [kN]
	$F_i$							
R0	2,8	3,2	3,0	3,0	2,4	2,5	2,8	2,6
R1	3,0	3,4	3,1	3,1	3,2	3,4	3,7	3,4
R1a	3,5	3,2	3,6	3,4	3,6	3,3	3,7	3,5
R2	3,0	2,6	2,8	2,8	3,4	3,6	3,6	3,5
R2a	2,9	3,0	3,2	3,0	3,6	3,5	3,7	3,6
R3	3,0	3,2	3,1	3,1	3,2	3,1	3,3	3,2
R3a	2,6	2,9	2,7	2,7	3,3	3,6	3,8	3,6
RT1	3,0	2,9	3,2	3,0	3,3	2,9	3,3	3,2
RT1a	3,4	3,5	3,7	3,5	3,8	3,9	4,6	4,1
RT2	2,8	2,9	2,6	3,7	2,9	3,0	3,1	3,0
RT2a	3,7	3,7	3,4	3,6	3,6	3,8	3,9	3,8
RT3	3,5	3,1	3,2	3,2	2,9	3,2	3,1	3,1
RT3a	3,0	3,3	3,2	3,1	3,2	3,4	3,4	3,3

Rezultatele analizelor porozimetrice ale țiglelor, obținute cu rețetele R0, R1, R1a, R2 și R3 sunt prezentate în figurile 4.5.; 4.6.; 4.7.; 4.8.; 4.9.

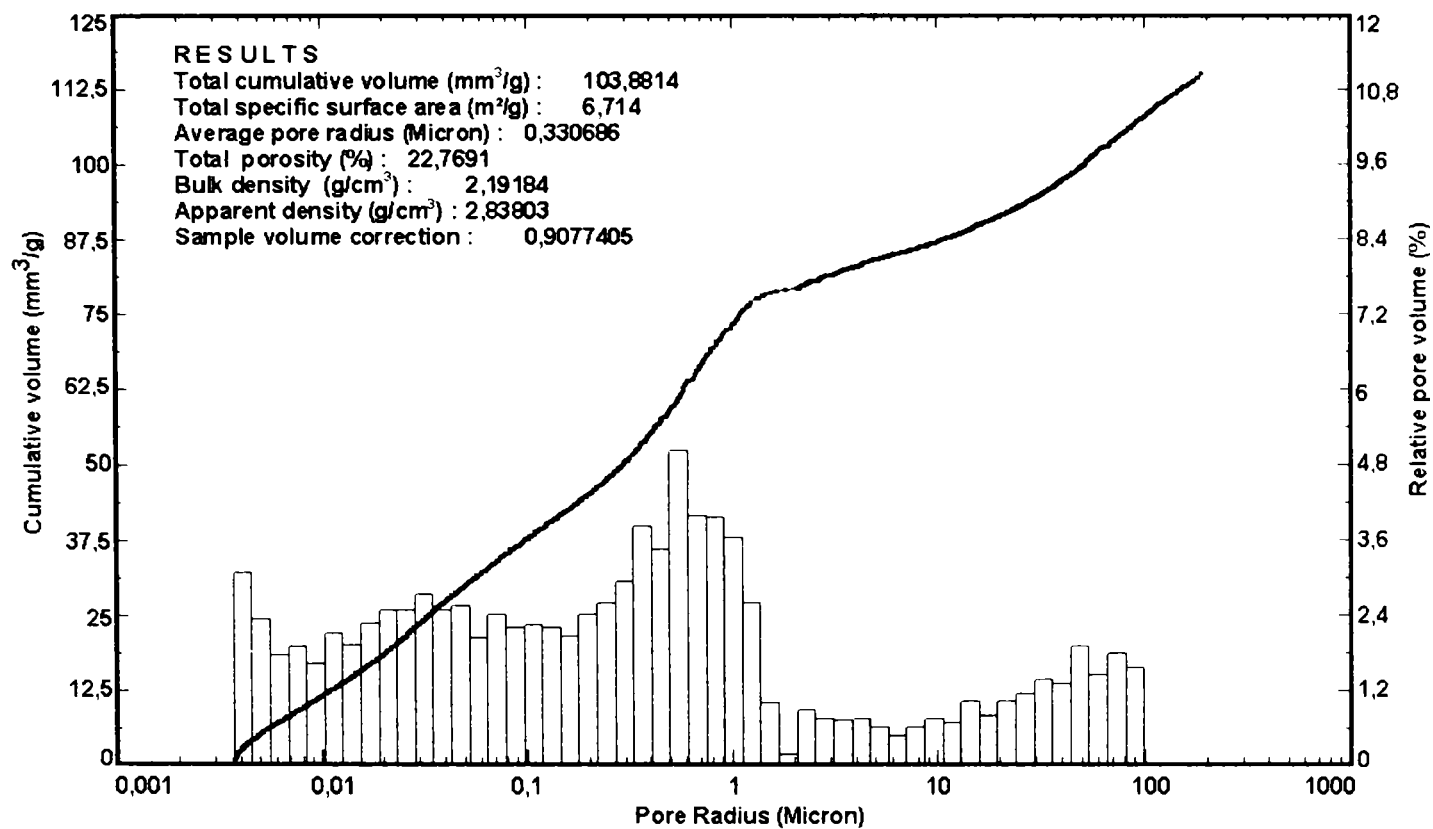


Figura 4.5. Analiza porozimetrică a țiglelor realizate cu rețeta R0

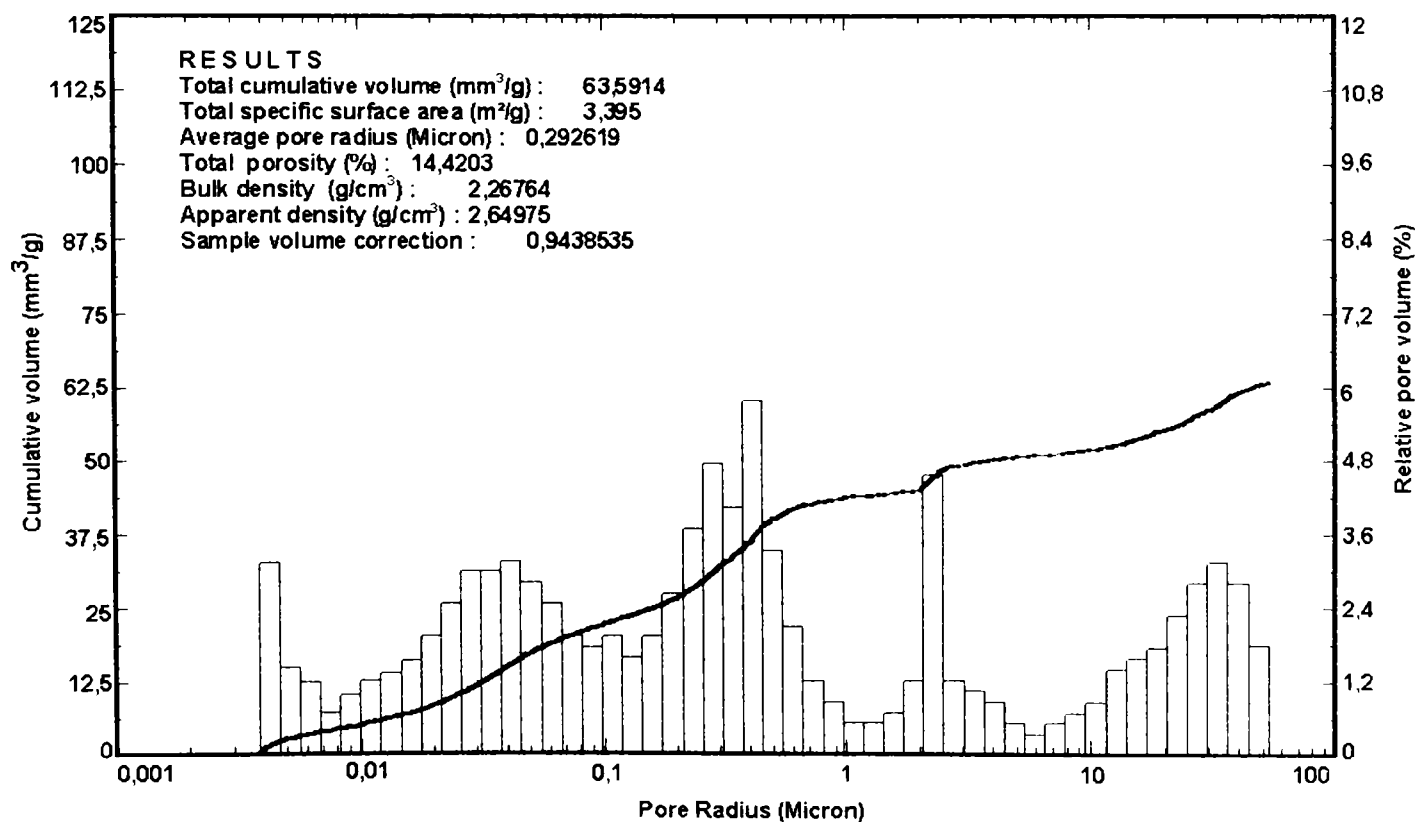


Figura 4.6. Analiza porozimetrică a țiglelor realizate cu rețeta R1

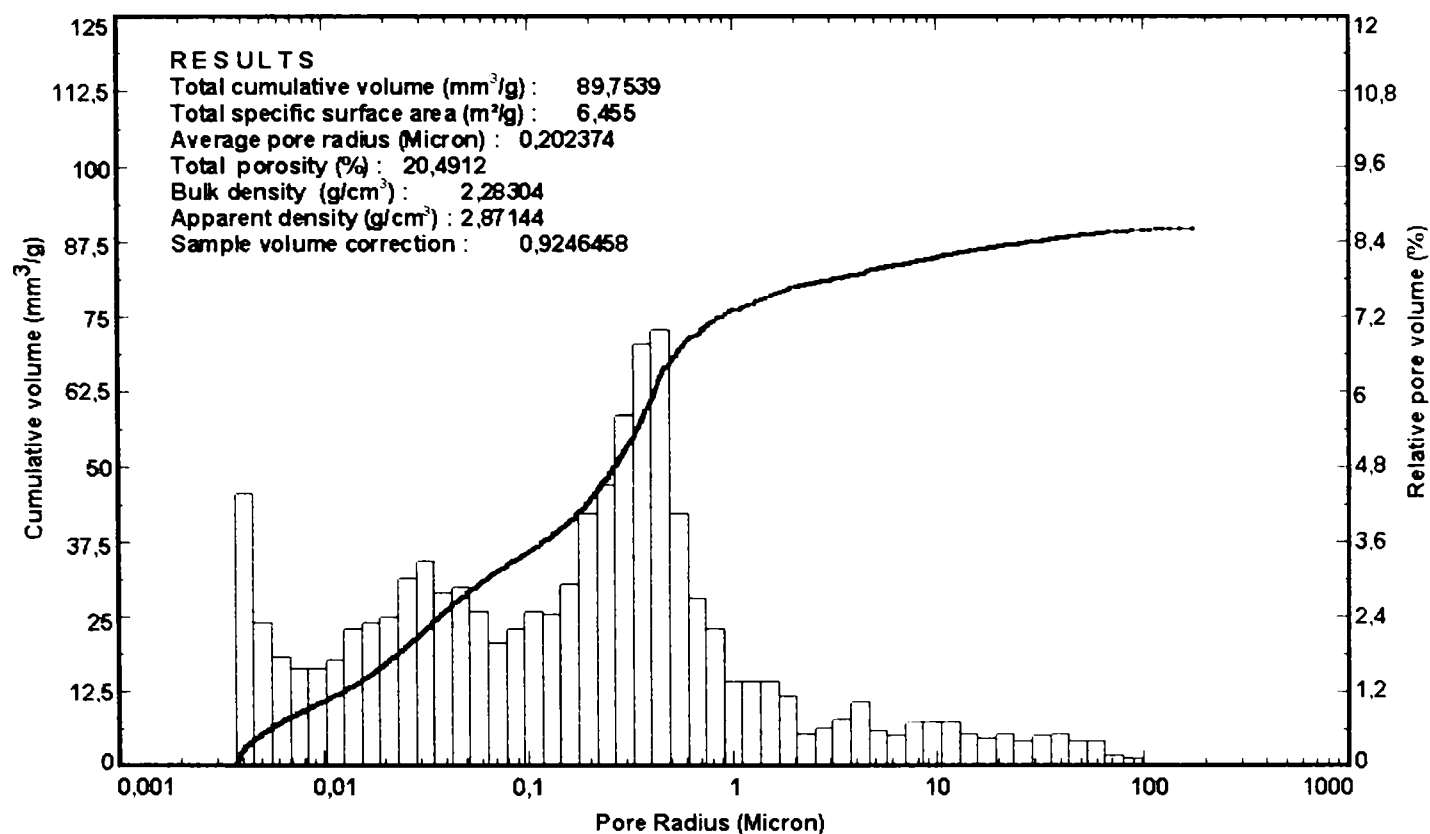


Figura 4.7. Analiza porozimetrică a țiglelor realizate cu rețeta R.1a.

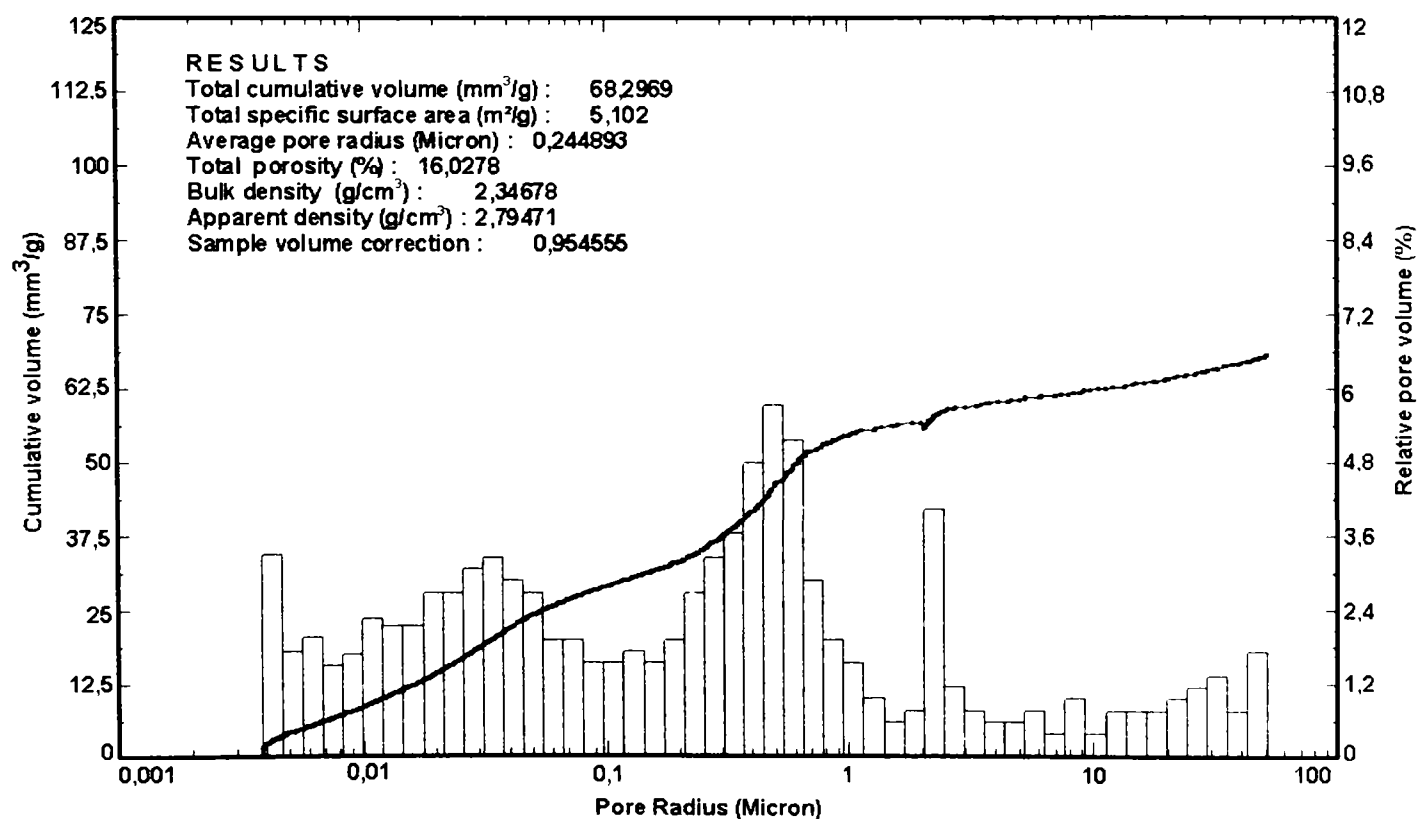


Figura 4.8. Analiza porozimetrică a țiglelor realizate cu rețeta R.2.



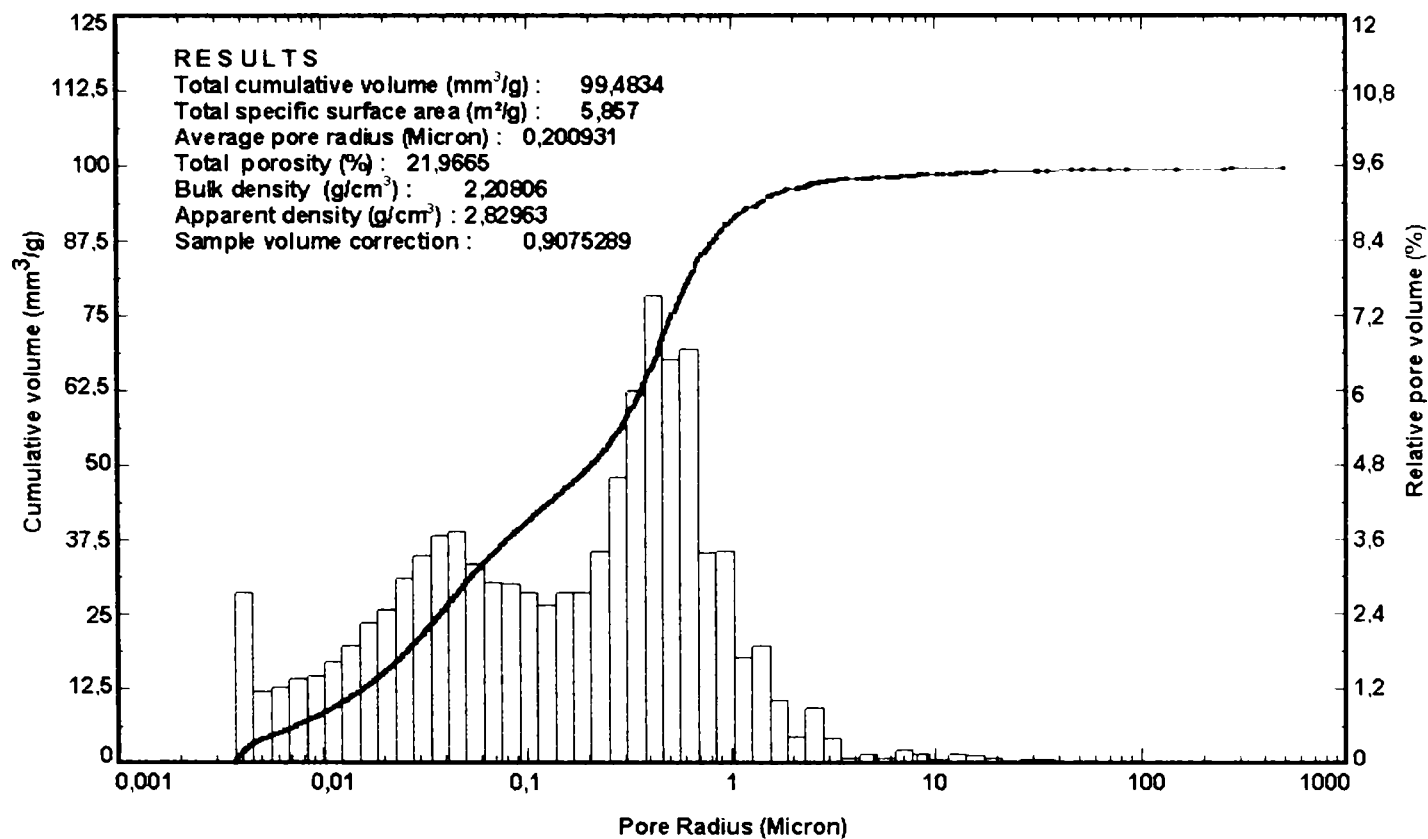


Figura 4.9. Analiza porozimetrică a țiglelor realizate cu rețeta R.3.

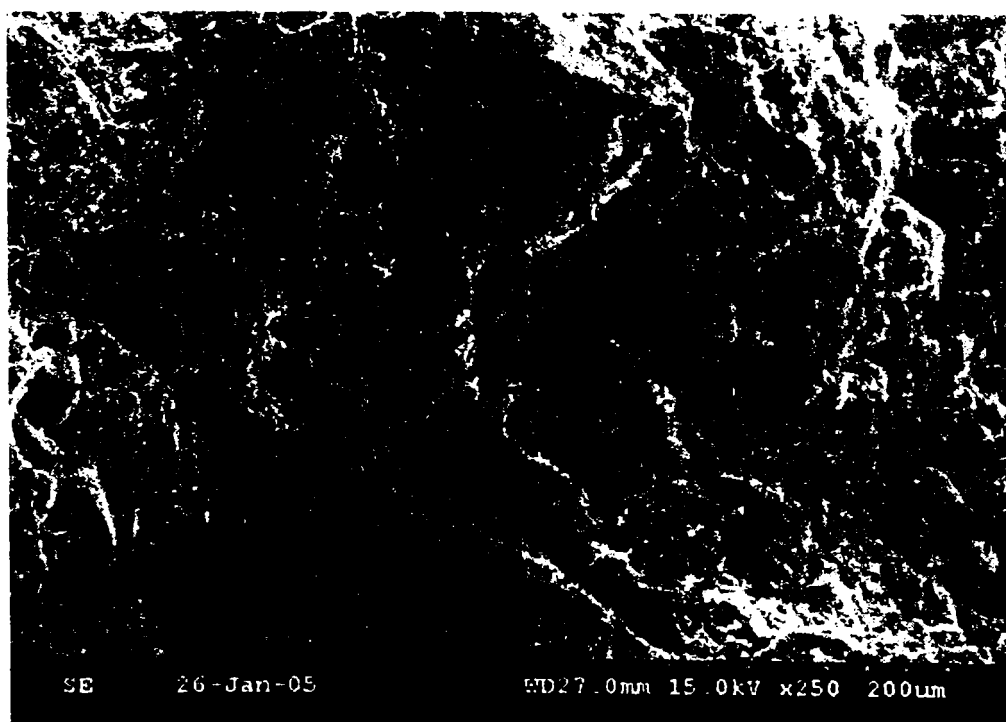


Figura 4.10. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute  
cu rețeta R.0 -001

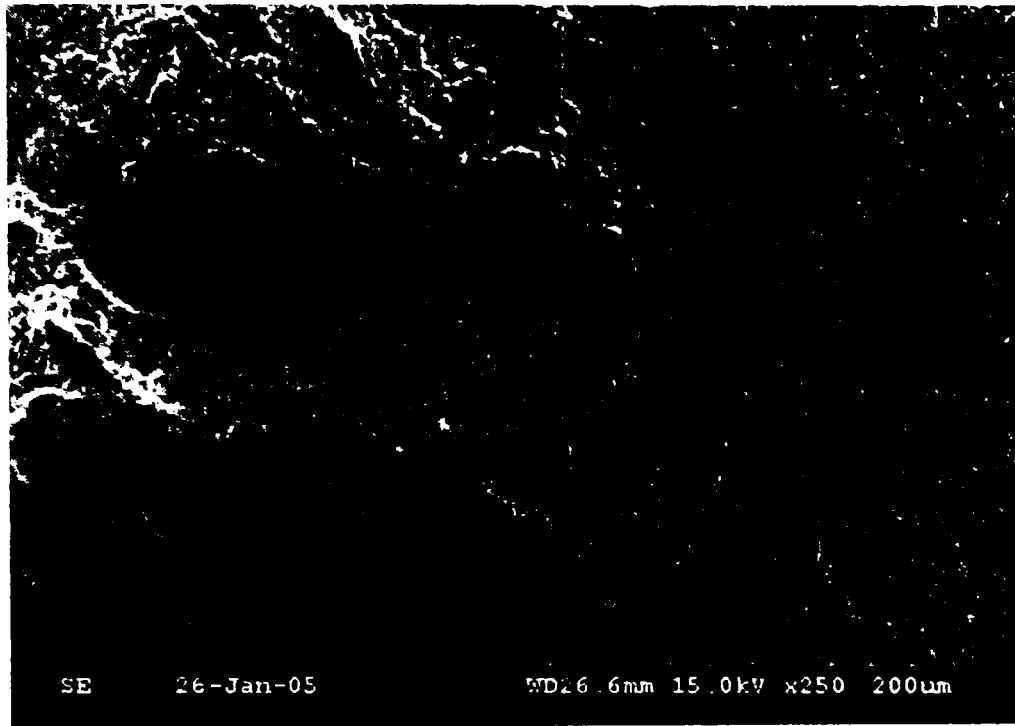


Figura 4.11. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.0 -002

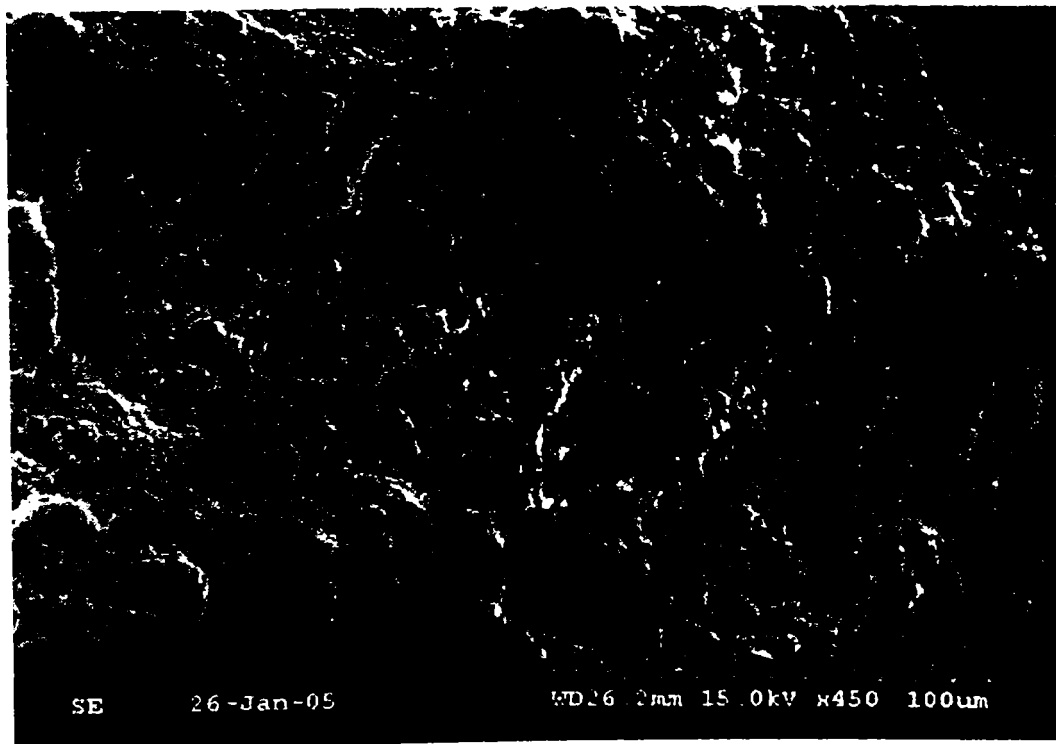


Figura 4.12. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.0 -003

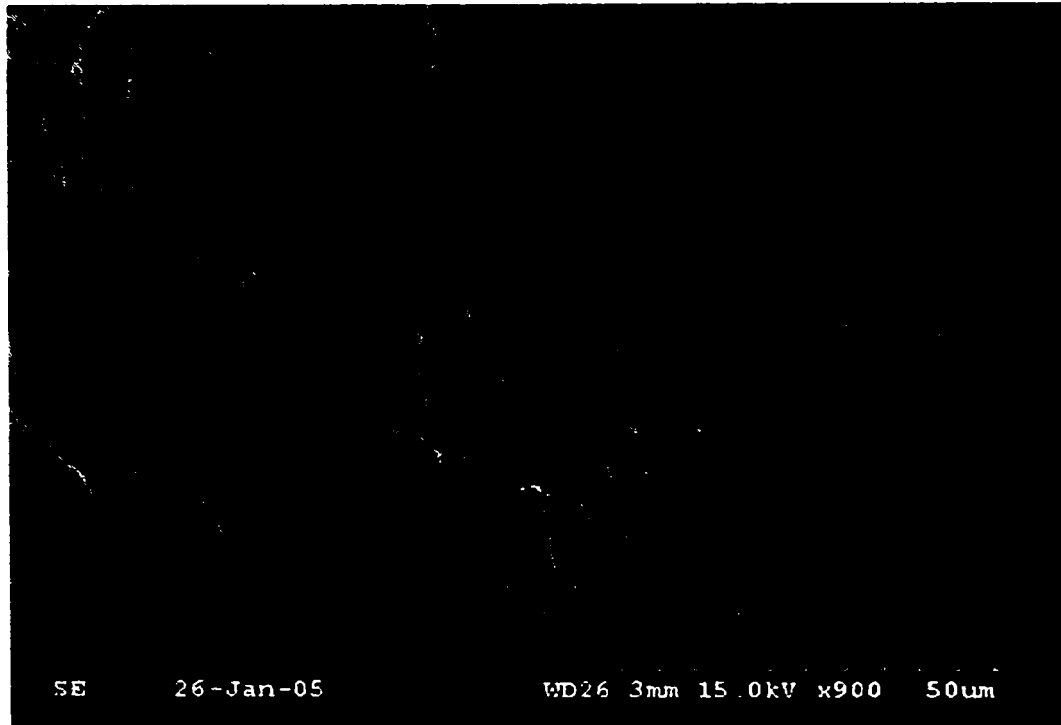


Figura 4.13. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.0 -004

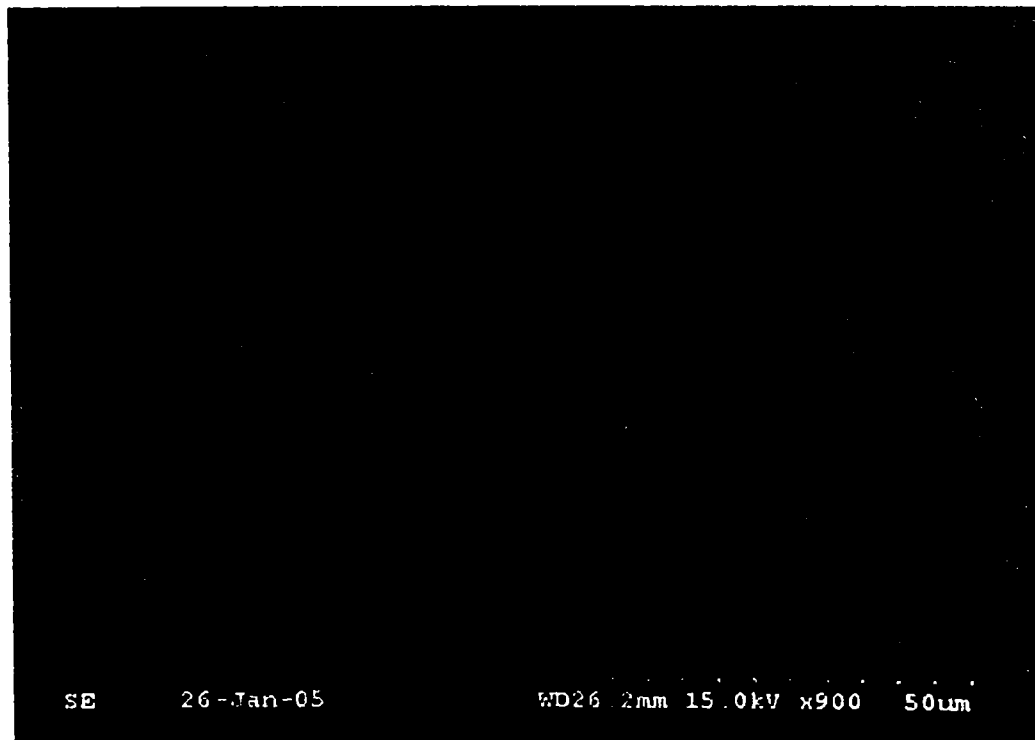


Figura 4.14. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.0 -005

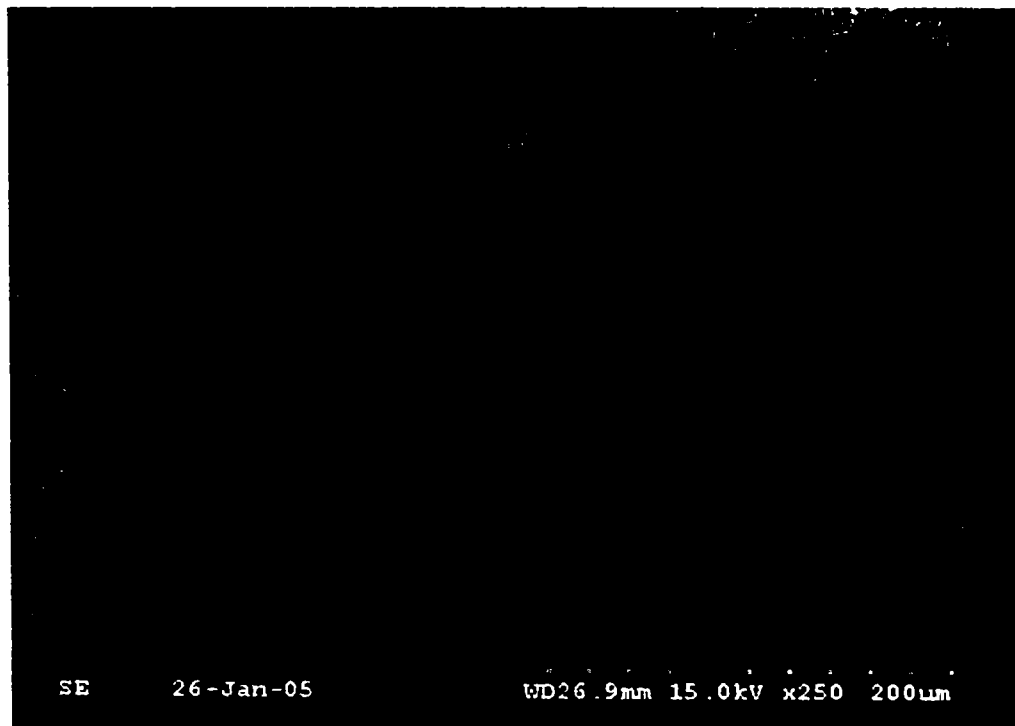


Figura 4.15. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.1 - 001

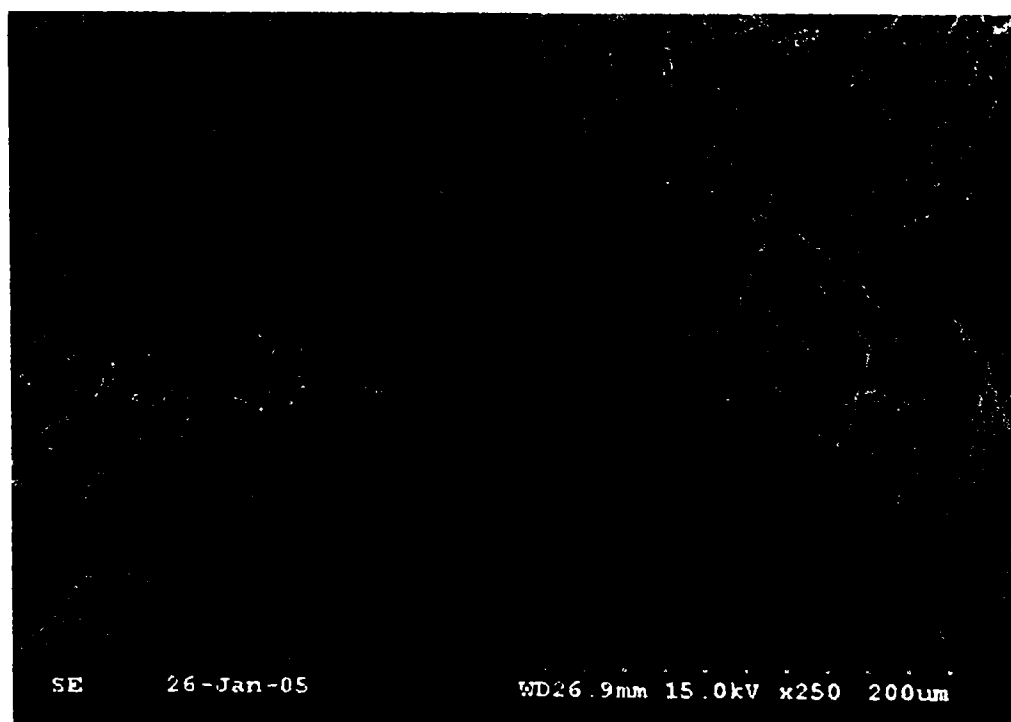


Figura 4.16. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.1 - 002

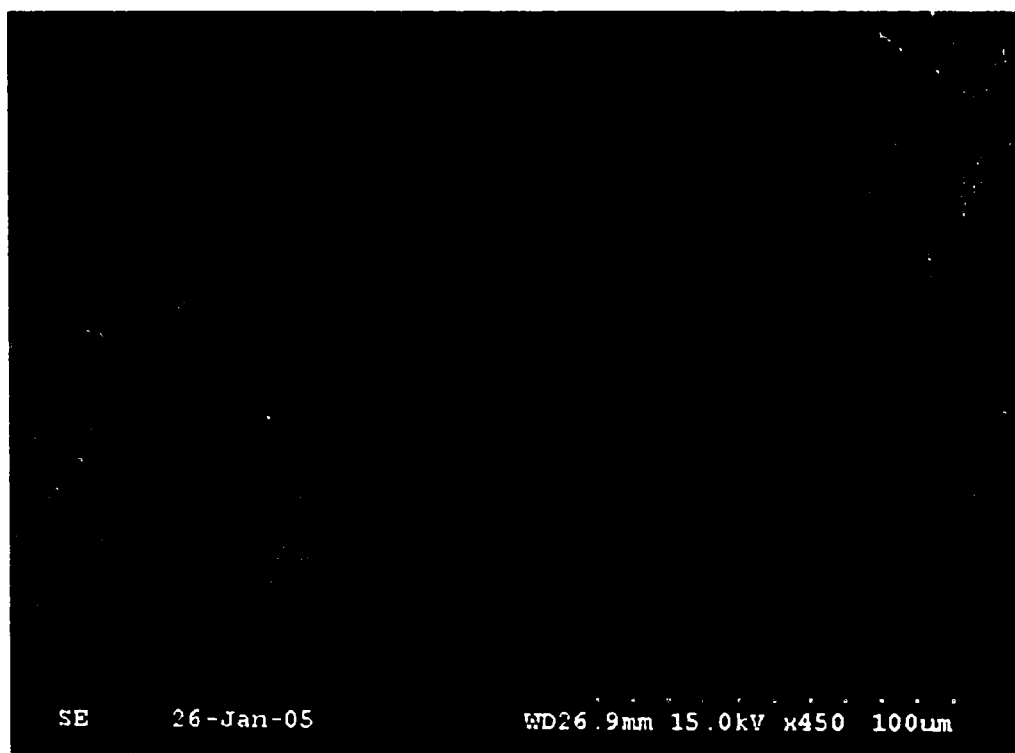


Figura 4.17. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute  
cu rețeta R.1 - 003

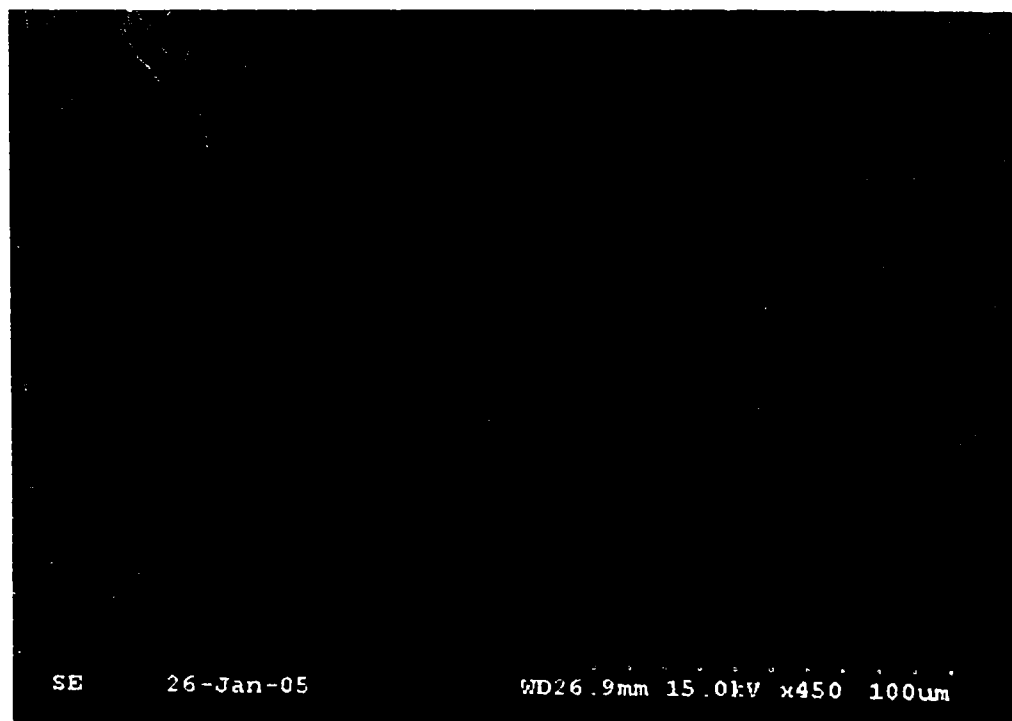


Figura 4.18. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute  
cu rețeta R.1 - 004

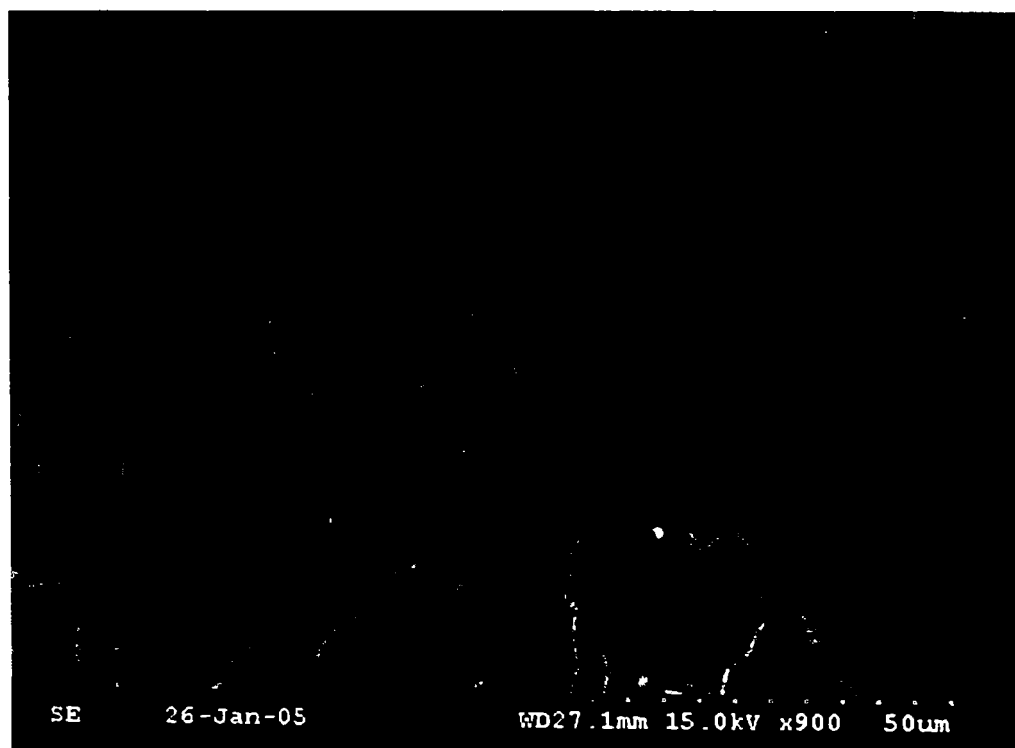


Figura 4.19. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.1 - 005

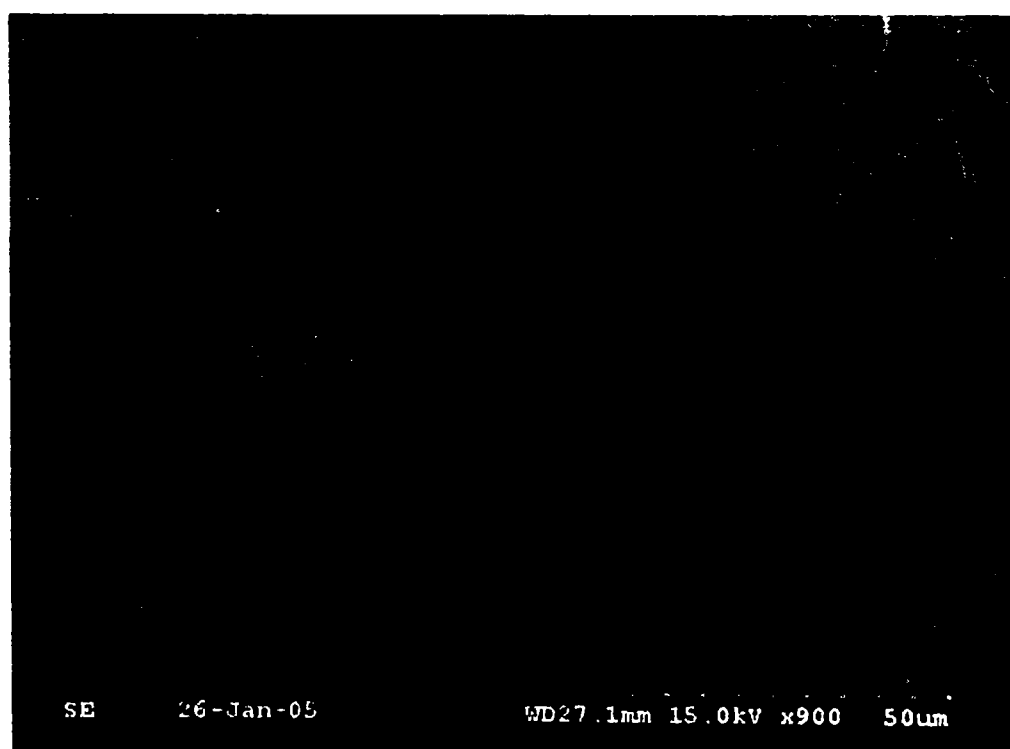


Figura 4.20. Imagine de microscopie electronică (SEM) a unor țigle obținute cu rețeta R.1 - 006



În figurile 4.10, 4.11., 4.12., 4.13., 4.14., 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19., 4.20., sunt prezentate imagini de microscopie electronică de baleaj, realizate pe suprafețe de spărtură ale unora dintre țiglele obținute cu diferite rețete.

Analiza rezultatelor prezentate privind rezistențele mecanice ale țiglelor din beton, realizate cu diferite rețete, comportarea la gelivitate și corelarea acestora cu analizele porozimetrice și imaginile de microscopie electronică, permit următoarele observații:

- ◆ Substituția parțială a nisipului cu cenușă de termocentrală, în proporție de 5% (rețeta R.1), 10% (rețeta R.2) și 15% (rețeta R.3) influențează pozitiv rezistențele mecanice ale țiglelor; se constată însă o creștere a cantității de apă necesară pentru obținerea consistenței care să permită fasonarea normală a țiglelor;
- ◆ Utilizarea plastifiantului permite reducerea necesarului de apă, dar are și un rol întârziator asupra proceselor de hidratare – manifestat prin scăderea rezistențelor mecanice la 2 zile și 7 zile; rezistențele mecanice după 28 zile sunt influențate însă pozitiv;
- ◆ Porozitatea țiglelor obținute din rețete în care nisipul a fost parțial substituit cu cenușă (R.1, R.2, și R.3) reflectă foarte bine variația rezistențelor mecanice, și anume: rezistențele cele mai ridicate corespund rețetei R.1; aceste țigle prezintă porozitate cu aproximativ 37% mai mică decât cele obținute cu rețeta de referință (14,4% față de 27,7%), respectiv suprafețe specifice cu aproximativ 50% mai mici decât cele obținute cu rețeta de referință (R.0);
- ◆ Creșterea proporției de cenușă la 10% (rețeta R.2) și 15% (rețeta R.3) conduce la țigle mai puțin compacte decât cele cu 5% cenușă (rețeta R.1), dar oricum mai compacte decât cele obținute cu rețeta de referință; porozitățile sunt: 16,0% pentru R.2 și 21,9%. Aceste porozități sunt justificate de creșterea importantă a cantității de apă de amestecare, odată cu creșterea proporției de cenușă;
- ◆ Interesant de remarcat este faptul că utilizarea plastifiantului BETAPLAST, deși reduce necesarul de apă de amestecare pentru rețeta cu 5% cenușă (R.1a), până aproape de cel cerut din rețeta R.0 (fără cenușă), totuși suprafața specifică și porozitatea țiglelor din rețeta R.1a sunt relativ mai apropiate de rețeta R.0. distribuția dimensională a porilor din rețeta R.1a diferă însă esențial de rețeta R.0, în sensul scăderii proporției porilor mari (peste 10 μm) în rețeta R.1a;
- ◆ Imaginile de microscopie electronică, pe suprafețe de ruptură prin țiglele studiate, evidențiază o textură mai omogenă, mai densă și cu pori de dimensiuni mai mici în cazul țiglelor obținute pe baza rețetelor în care nisipul a fost parțial înlocuit cu cenușă de termocentrală. S-a optat pentru prezentarea imaginilor SEM în mai multe zone ale aceleiași suprafețe de ruptură tocmai pentru a permite o mai bună sesizare a diferențelor

texturale dintre probe. Textura cea mai uniformă și compactă corespunde țiglelor obținute cu rețeta R.1, ceea ce este în deplină concordanță cu rezistențele mecanice foarte bune ale acestor țigle, atât la 2 zile cât și la termene mai lungi.

Efectul pozitiv al substituției parțiale a nisipului cu cenușă de termocentrală se poate explica prin îmbunătățirea spectrului granulometric al agregatului și obținerea unei compactități mai bune. Acest efect se adaugă la cel rezultat din activitatea puzzolanică a cenușii.

Efectul pozitiv asupra rezistențelor mecanice după 28 zile, manifestat de plastifiant, poate fi asociat prin reducerea necesarului de apă și în mod implicit reducerea proporției porilor mari rezultați la evaporarea excesului de apă.

- Substituția parțială a cimentului cu cenușă de termocentrală, în proporție de 5%, 10% respectiv 15% (rețetele RT1, RT2 și RT3) conduce la rezistențe mecanice foarte bune; probele RT1 și RT2 au după 2 zile și 7 zile chiar rezistențe mai bune decât proba de referință (R0); proba RT3 are însă rezistențe inferioare probei etalon după 2 zile și 7 zile. Efectul pozitiv se datorește activității puzzolanice a cenușii și presupune un optim privind raportul între  $\text{Ca(OH)}_2$  eliberat la hidratarea cimentului și silicea reactivă din cenușă;
- Adaosul de plastifiant în rețetele RT1a, RT2a și RT3a se regăsește în reducerea necesarului de apă și are un efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice, similar cu seria anterioară de probe;
- Rețeta în care s-a adăugat 2% alcool polivinilic – raportat la ciment, conduce la rezistențe mecanice mult inferioare față de rețeta etalon; aceste rezultate confirmă determinările de laborator anterioare, care au arătat că în cazul cimentului I.42,5R, adaosul de alcool polivinilic are efect negativ.

Rezultatele prezentate în tabelul 4.9., privind comportarea la îngheț-dezghet, arată că toate țiglele încercate corespund condițiilor de calitate impuse de standardele în vigoare [114,115], în sensul că forța de încovoiere la care rezistă este mai mare de 2000N, respectiv 2,0 kN. Între țiglele realizate cu rețete diferite există însă diferențe importante; în esență aceste diferențe arată că în timp ce țiglele obținute cu rețeta de referință (R.0) suferă o scădere a rezistențelor mecanice după ce au fost supuse ciclurilor de îngheț-dezghet, țiglele obținute pe baza rețetelor cu cenușă de termocentrală nu evidențiază scăderi ale rezistențelor; din contră, unele valori reflectă chiar creșteri semnificative ale rezistențelor mecanice.

Comportarea mai bună la gelivitate a țiglelor cu conținut de cenușă de termocentrală reflectă o compactitate mai ridicată a acestora și mai ales prezența porilor mai mici și mai uniform distribuiți. Se poate remarca faptul că țiglele obținute pe baza rețetelor RT1a, RT2a și chiar RT3a se comportă foarte bine la gelivitate; în cazul acestora, comparația cu rețetele similare, dar fără utilizarea

plastifiantului (RT1, RT2 și RT3) reflectă clar efectul pozitiv al reducerii necesarului de apă pentru amestecare.

Valorile mai ridicate ale rezistențelor mecanice ale țiglelor cu conținut de cenușă, după ce au fost supuse ciclurilor de îngheț-dezghet, se pot explica prin efectul timpului mai lung care a permis avansarea proceselor de hidratare a cimentului și a proceselor care stau la baza activității puzzolanice a cenușii de termocentrală.

#### 4.7. În concluzie

- Toate rețetele utilizate, inclusiv cea referință R.0, conduc la țigle care după întărire îndeplinesc condițiile de rezistență mecanică, adică suportarea unei forțe de cel puțin 2000N.
- Rezultatele obținute arată clar că utilizarea rețetelor în care nisipul sau cimentul sunt substituite în proporție de 15% cu cenușă de termocentrală prezintă avantaje certe constând în rezistențe mecanice mai bune, textură mai uniformă și mai ales o comportare mai bună la gelivitate și nu în ultimul rând preț de cost mai mic.
- Rețetele în care nisipul sau cimentul sunt substituite în proporție de 15% cu cenușă de termocentrală încep să creeze probleme la mașina de fasonare, prin apariția unor fisuri. Din acest motiv considerăm că proporția de 10% este cea cu care se poate lucra, fiind însoțită doar de avantaje.
- Caracterizarea țiglelor prin porozimetrie cu mercur și microscopie electronică a evidențiat o textură mai compactă și uniformă în cazul țiglelor cu conținut de cenușă de termocentrală și permite explicarea unei comportări la gelivitate net mai bună, în raport cu țiglele obținute cu rețeta de referință (R0).

## CAPITOLUL 5

### CONCLUZII GENERALE

Una dintre direcțiile principale de creștere a calității țiglelor din beton vizează creșterea compactității acestora; pe această cale se reduce permeabilitatea lor față de apă și mai ales se îmbunătățește comportarea în timp față de procesele de gelivitate.

Rezultatele cercetărilor efectuate în cazul tezei de doctorat, urmărind obținerea unor țigle cu compactitate mai ridicată și caracterizarea acestora, fac obiectul unui număr de 7 lucrări științifice, dintre care 5 lucrări publicate în reviste de specialitate sau volumele unor manifestări științifice și 2 lucrări comunicate la manifestări științifice de profil.

Căile abordate pentru rezolvarea temei propuse sunt următoarele:

- elaborarea unor rețete de fabricație a țiglelor, în care agregatul utilizat să prezinte caracteristici compoziționale și granulometrice optime;
- adăugarea unor pulberi ultrafine, hidraulic active, de tipul deșeurilor, cum sunt silicea ultrafină (SUF) și cenușa de termocentrală;
- utilizarea aditivilor plastifianți în rețetele de fabricație;
- elaborarea unor mase liante complexe, cu conținut de polimeri organici.

Rezultatele cercetărilor prezentate permit conturarea unor contribuții proprii, care se exprimă în cele ce urmează:

- ✓ Caracterizarea nisipurilor de Telești și Sîmbotin, utilizate curent în fabricația țiglelor din beton la S.C. FIBROCIM S.A. Tîrgu Jiu, a dovedit că:
  - acestea prezintă o compoziție granulometrică nefavorabilă pentru obținerea unor țigle cu compactitate ridicată, conținutul lor în fracțiuni fine fiind prea mic; această constatare sugerează soluția substituției parțiale a nisipului cu un deșeu bogat în fracțiuni fine – cum este cenușa de electrofiltru;
  - conținutul de mică din nisipul de Telești este de 0,42%, iar în nisipul de Sîmbotin este de 0,76%, valori obținute utilizând metoda de determinare standardizată, STAS 4606 – 80, bazată pe antrenarea în curent ascendent de apă.

Limita maximă a conținutului de mică în nisipul pentru betoane, conform STAS 1667 – 76 este 1%. Chiar dacă cele două nisipuri se încadrează în normele impuse (în condițiile utilizării metodei standardizate) în realitate calitatea lor nu este deosebită nici din punct de vedere al conținutului de mică, deoarece dozarea acesteia prin metoda de difracție RX, conduce la

- valori sensibil mai mari: 1,94% în nisipul de Telești, respectiv 2,63% în nisipul de Sâmbotin;
- cunoscut fiind efectul negativ al conținutului de mică asupra rezistențelor mecanice la încovoiere ale betonului, datorită habitusului lamelar (cu fețe bazale netede) s-a acordat o atenție deosebită metodei de determinare a acesteia, dovedindu-se limitele metodei standardizate justificate prin bazele fizice ale procesului de antrenare în curent ascendent de apă.
- ✓ Caracterizarea cenușii de electrofiltru provenită de la termocentrala Rogojelu, luată în studiu în vederea utilizării ei în rețeta de fabricație a țiglelor din beton, evidențiind:
- Conținut relativ ridicat de  $\text{SiO}_2$  (51,6%) prezent sub formă de cuarț, anortit și fază sticloasă;
  - Conținutul global de carbon nears este de 4,1% neuniform distribuit între fracțiunea fină (sub  $200\mu\text{m}$ ) în care conținutul este 3,3% carbon, în timp ce în fracțiunea peste  $200\mu\text{m}$  conținutul de carbon este 10,4%.
- ✓ Elaborarea unor rețete de fabricație a țiglelor din beton în care nisipul este înlocuit în proporție de 5% respectiv 15% cu cenușă de termocentrală, și a unor rețete în care cimentul portland I.42,5R este înlocuit cu cenușă în proporție de 5 respectiv 10%. Pentru reducerea necesarului de apă la obținerea amestecului cu o consistență optimă în vederea fasonării (extrudare – presare) țiglelor, s-a utilizat 1% plastifiant BOILD 2000.
- ✓ Determinarea rezistențelor la rupere prin încovoiere, pe țigle întărite 2 zile și 7 zile, a dovedit că prin înlocuirea nisipului și chiar a cimentului cu cenușă de termocentrală, se pot obține țigle cu rezistențe mecanice mai bune decât cele obținute cu rețeta de referință. Depășirea conținutului de 10% cenușă afectează însă negativ rezistențele mecanice și chiar buna funcționare a mașinii de fasonat țigle.
- ✓ Utilizarea plastifiantului BOILD 2000, conduce la scăderea necesarului de apă de amestecare, cu efect pozitiv asupra rezistențelor mecanice și a porozității țiglelor.
- ✓ Utilizarea silicei ultrafine (SUF) ca înlocuitor a 5% din ciment confirmă efectul pozitiv deosebit asupra rezistențelor mecanice ale țiglelor din beton; având însă în vedere că SUF nu este disponibilă în aceeași măsură ca cenușă de termocentrală, din punct de vedere practic prezintă un interes real doar cenușă de termocentrală; utilizarea concomitentă a cenușii și a plastifiantului elimină dezavantajul cenușii privind creșterea necesarului de apă de amestecare și valorifică la maxim avantajele acesteia atât privind rezistențele mecanice cât și costurile mai reduse.
- ✓ Elaborarea unor mase liante complexe cu conținut de alcool polivinilic (PVAL), SUF și cenușă de termocentrală, utilizând două tipuri de ciment portland: I 42,5 R și I 32,5R.
- Determinările făcute în condiții de laborator arată că:



- În masele pe bază de ciment I42,5R adaosul de PVAL determină o scădere accentuată a rezistențelor mecanice la compresiune după 3 zile, dar chiar și după 28 zile de întărire rezistențele sunt inferioare celor dezvoltate utilizând rețeta standard (R.O.);
  - În masele pe bază de ciment I.32,5R se constată că adaosul de 2,5% PVAL, dar și a plastifiantului necesar pentru reducerea necesarului de apă pentru amestecare, conduce la probe cu rezistențe mecanice ușor mai ridicate decât ale probelor de referință. Rezultatele obținute prin utilizarea PVAL nu au încurajat dezvoltarea acestei direcții de cercetare.
- ✓ Caracterizarea țiglelor din beton obținute pe baza unor mase liante complexe din punct de vedere textural și corelarea caracteristicilor texturale cu rezistențele mecanice și comportarea la gelivitate; metodele de investigație folosite sunt: porozimetria cu mercur și microscopia electronică de baleiaj. S-a constatat că:
- țiglele obținute pe baza rețetelor în care nisipul a fost parțial substituit cu cenușă de termocentrală (R.1., R.2., R.3.) prezintă porozitate cu până la 37% mai mică decât cele obținute cu rețeta de referință. Rezistențele mecanice la încovoiere ale acestor țigle reflectă porozitatea mai mică;
  - odată cu creșterea conținutului de cenușă, crește necesarul de apă pentru amestecare și în mod implicit crește porozitatea țiglelor, dar rămâne chiar și pentru 15% cenușă (R.3.) sub porozitatea țiglelor obținute cu rețeta standard;
  - imaginile de microscopie electronică, pe suprafețe de ruptură prin țiglele studiate, evidențiază o textură mai omogenă, mai densă și cu pori mai mici în cazul țiglelor obținute pe baza rețetelor în care nisipul a fost parțial înlocuit cu cenușă de termocentrală;
  - efectul pozitiv al substituției nisipului cu cenușă de termocentrală este explicat prin îmbunătățirea spectrului granulometric al agregatului și obținerea unei compactități mai bune. Acest efect se adaugă la cel rezultat din activitatea puzzolanică a cenușii;
  - substituția parțială a cimentului cu cenușă de termocentrală, în proporție de 5% și 10% (rețetele RT1 și RT2) conduce la rezistențe mecanice chiar mai bune decât în rețeta de referință (R.O.); pentru 15% cenușă (RT3) rezistențele mecanice sunt însă inferioare probei de referință. Efectul pozitiv al conținutului de până la 10% cenușă se datorește activității puzzolanice a cenușii și presupune un optim privind raportul între  $\text{Ca(OH)}_2$  eliberat la hidratarea cimentului și silicea reactivă din cenușă.
- ✓ Comportarea țiglelor la îngheț – dezgheț dovedește că toate rețetele testate corespund condițiilor de calitate impuse de standardele în vigoare, ceea ce pentru formatul țiglelor studiate înseamnă o rezistență la o forță de încovoiere de cel puțin 2000N. Trebuie remarcat însă faptul că țiglele obținute pe baza rețetelor cu conținut de cenușă prezintă o comportare mai bună la gelivitate, în



---

sensul că nu reflectă nici o scădere a rezistențelor mecanice după ce au fost supuse ciclurilor de îngheț – dezgheț. Comportarea acestor țigle la gelivitate reflectă compactitatea mai ridicată și mai ales prezența porilor mai mici și mai uniform distribuiți.

- ✓ Conținutul optim de cenușă poate fi considerat 10%, deoarece în cazul rețetelor cu 15% cenușă încep să apară și probleme la mașina de fasonat (fisuri).
- ✓ Utilizarea cenușii de termocentrală în rețetele de fabricație a țiglelor din beton studiate în condițiile unor proporții optime (10%) și a unor plastifianți care să reducă necesarul de apă pentru amestecare, îmbină avantajul unor caracteristici fizico – mecanice superioare cu avantajul reducerii costurilor de producție.

## BIBLIOGRAFIE

1. Bache H.H. - Second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ontario, June 10-12, 1981.
2. Teoreanu I.- Bazele tehnologiei lianților anorganici, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1993.
3. SR 1500/1996 – Cimenturi compozite de tip II, III și IV.  
SR 388 – Ciment portland.
4. SR EN 197-1/2002 – Compoziție, specificații și criterii de conformitate ale cimenturilor uzuale.
5. Teoreanu I. Moldovan V. Georgescu M. Muntean M. Puri A. – Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici, Ed. Didactică și Pedagogică, București 1972.
6. J. M. Dransfield and P. Egan - *Accelerators in Cement Admixtures, Use and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edn , Ed. P.C.Hewlett, for The Cement Admixtures Association, pp102-129 (Longman, Harlow, 1988).
7. V.S. Ramachandran et.al.- The role of phosphonates in the hydration of Portland cement , *Materials and Structures* ,26, No. 161,(1993).
8. V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin - Use of methanol an admixture, *Il Cemento*, 84, No. 2 , pp.165-172 (1997).
9. C.A. Vollick - Effect of water-reducing admixtures and set-retarding admixtures on the properties of plastic concrete, *ASTM SP. Tech. Publ.*, No. 266,(1960).
10. W.H. Price - Pozzolans – a review, *J. Amer. Concr. Inst.*, 72, No.5, (1975).
11. M. Collepari, G. Baldini and M. Pauri - The effect of pozzolanas on the tricalcium aluminate hydration, *Cement and Concrete Research*, 8, No.6, (1978).
12. F. Massazza and U. Costa - Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements, *Il cemento*, 76, No.1, pp. 3-18 (1979).
13. Rau G., Aitcin P.C.- *Condensed Silica Fume*, Lucrare editată de P.C. Aitcin, Sherbrook, Canada, pag.12, 1983.
14. Regourd M. - 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol.I, pag.200, 1986.
15. Uchikawa H.- 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. I , pag. 249, 1986.
16. Kolderup H. - *Air Pollution Control Association Journal*, vol. 27, no.2, Febr. 1977.
17. Francois de Laarad - *Cem. and Concr. Res.*, 19, 161-172, 1989.
18. Durecovic A. - *Cem. and Concr. Res.*, vol.17, p. 108-114, 1987.

19. Wang Jia, Lu Bayouan, Xie Songshan, Wu Zongwei - 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement , Rio de Janeiro, vol.III, pag.461, 1986.
20. R.F. Feldman, Beaudoin J.J., Philipose K.E. - *Il Cemento*, nr.1, p.3,1991.
21. Piegon M., Gage R., Foy C.- *Cem. and Concr. Res.*, 17, 898-906, 1987
22. Durecovic A., Calogovic V., Popovic K.- *Cem. and Concr. Res.*, 19,267-277,1989.
23. Byfords K. - *Cem. and Concr. Res.*, 17, 115-130, 1987.
24. Yamatao Y., Soeda M., Emoto Y.- ACI International Conference on Fly Ash , Silica Fume Slag and Natural Pouzzolans, in Concrete, vol II, pag.897, 1989.
25. Olliver J.P., Charles – Gibergues A., Hanna B.- *Cem. and Concr. Res.*, 18. 483-448, 1988.
26. Tamai M. ACI - International Conference on Fly Ash, Silica Fume Slag and Natural Pouzzolans, in Concrete, vol II, pag.991, 1989.
27. Aitcin P.C. s.a.- 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. IV, pag. 22,1986.
28. Majumdar A. I. , Singh B. - *Cem. and Concr. Res.*, 22, 1101-1104,1992
29. Ding J., Fu Y., Beaudoin J.J. - *Cem. and Concr. Res.*, 25,1311-1319,1995
30. Lea F.M.- Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. Chem. Cements, Stockholm, 1938..
31. Jarrige A.- Les cendres volantes, Eyrolles, Paris, 1971.
32. Neville A.M. –Proprietățile betonului, Ediția a IV-a, ed. Tehnică, București, 2003.
33. Nicolescu L. - Cenușa de termocentrală în construcții, ed. Ceres, București, 1978.
34. Andrieux P., Colombel H.J.Utilisation des cendres volantes en technique routière. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, nr. 83, mai - juin 1976.
35. Gray D., Yen-Kuang Lin. – Engineering properties of compacted fly-ash Journal of the Soil Mechanics and foundation division. Proceedings of the American Society of Civil Engineers. April, 1972.
36. \*\*\* - Cercetări și experimentări privind folosirea cenușei de termocentrală la ameliorarea granulozității agregatelor locale și la construcția rambleelor rutiere. ICPTT, București, 1974.
37. Duriez M., Arrambide J. – Nouveau Traité de Matériaux de Construction, Dunod Paris, 1961.
38. \*\*\* - Culegere de date cu privire la caracteristicile cenușilor de la termocentralele Paroșeni, Mintia, Ișalnița, Rovinari. Activitatea puzzolanică a cenușilor . Referat de sinteză ISPH, București,1975.
39. \*\*\* - Cercetarea cenușilor de termocentrală în vederea folosirii lor ca adaosuri hidraulice la fabricarea cimentului. Referat de sinteză ISPH, București, 1975.
40. Rehsi S.S. – Studies on indian fly ashes and their use in structural concrete. Third International Ash Utilization Symposium, Pittsburgh, March, 1973.

- 41.\*\*\* - Cercetări privind folosirea cenușilor de termocentrală ca înlocuitor al unei părți din ciment sau al agregatului fin la confecționarea betoanelor. Referat de sinteză, ISPH, București, 1975.
- 42.Nicolaescu L. – Cercetări de laborator asupra cenușii de la termocentrala Mintia, tratată cu substanțe chimice, în vederea folosirii la construcții rutiere, fundații și terasamente. IANB, București, 1974.
- 43.Nicolaescu L. – Cercetări asupra cenușii de la termocentrala Mintia IANB, București, 1973.
- 44.Venuat M., Papadakis M. – Contrôle et essais des ciments, mortiers,bétons. Eyrolles, Paris, 1961.
- 45.Mielenz R. – Specifications and methods of using fly ash in portland cement concrete .Third International Ash Utilization Symposium, Pittsburgh, 1973.
- 46.Puri A. – Unele aspecte privind utilizarea cenușilor de termocentrală ca adaos la măcinara cimentului. Materiale de construcții, vol.5, nr.1,1975.
- 47.Alexandre J. – Recherches sur les ciments fillerisés pour graves-ciment. Revue Générale des Routes et des Aérodrômes, nr. 472, jan.1972.
- 48.Gibergues-Carles A.,Stambolieva R., Vaquier A. - Rôle initial des sulfates d'une cendre volante dans son caractère pouzzolanique. Matériaux et Construction . Rilem no.31, jan. – fev. 1973.
- 49.Vaquier A., Gibergues – Carles A. – Sur l'importance des sulfates dans le caractère pouzzolanique d'une cendre volante silicoalumineuse de centrale thermique. Revue des Matériaux de Construction . No. 662, nov.1970.
- 50.Millet J., Hommey R. – Etude minéralogique des pâtes pouzzolaniques-chaux. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No. 74, nov.-dec. 1974.
- 51.Ramachandran V. S., Phil M. – Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry. Chem. Pub. Com. Inc. New York, 1969.
- 52.Voinovitch I.A. – Etude minéralogique des pâtes pouzzolaniques-chaux. Présentation. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No. 74, nov.-dec. 1974.
- 53.Gibergues –Carles A., Vaquier A., - Comportement pseudo –pouzzolanique d'une cendre volante de centrale thermique. Matériaux et Construction. Rilem no.32, mars – avril 1973.
- 54.Paillère A.M., Raverdy M. – L'influence d'ajouts inertes ou actifs sur les propriétés des ciments. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No. 90, juillet- août, 1977.
- 55.CUR Report - Fly ash as addition to concrete, *Centre for Civil Engineering Research and Codes*, Report 144, 99 pp. (Gouda, The Netherlands, 1991)
- 56.K. Sakai et.al.- Properties of granulated blast-furnace slag cement concrete , in *Fly Ash , Silica Fume , Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Vol .2, Ed. V.M. Malhotra, ACI SP- 132, pp. 1367-83 (Detroit, Michigan, 1992).
- 57.R. Helmuth - *Fly Ash in Cement and Concrete*, 203 pp. (PCA, Skokie, Ill.,1987).

- 58.K. Wesche (Ed.)- *Fly Ash in Concrete*, RILEM Report of Technical Committee 67- FAB, section 3.1.5. by J. Jawed and J. Skalny, pp.59-62 (E &FN Spon, London,1991).
- 59.A. Bilodeau et.al. – Durability of concrete incorporating high volumes of fly ash from sources in the U.S., *ACI Materials Journal*, 91, no.1, pp. 3-12 (1994).
- 60.G.M. Idorn and N. Thaulow - Effectiveness of research on fly ash in concrete, *Cement and Concrete Research*, 15, No.3, pp.535-44 (1985).
- 61.S.H. Gebler and P. Klieger - Effect of fly ash on physical properties of concrete, in *Fly Ash , Silica Fume , Slag , and Natural Pozzolans in Concrete*, Vol.1, Ed. V. M. Malhotra, ACI SP-91, pp. 1-50 (Detroit, Michigan, 1986).
- 62.A.L.A. Fraay, J.M. Bijen and Y.M. de Haan - The reaction of fly ash in concrete: a critical examination,*Cement and Concrete Research*,19, No.2, pp.235-46 (1989).
- 63.A. Bentur and C. Jaegermann – Effect of curing and composition on the properties of the outer skin of concrete , *Journal of Materials in Engineering*,3, No.4., pp 252-66 (1991).
- 64.Birchall J.D., Howard A.J., Kendall K – Flexural strength and porosity of cements, *Nature*, v. 289, 388-389, (1981).
- 65.P.K. Mehta – Influence of fly ash characteristics on the strength of portland-fly ash mixtures , *Cement and Concrete Research*, 15, No.4, pp.669-74 (1985).
- 66.P. Tikalski and R.L. Carrasquillo – Fly ash evaluation and selection for use in sulfateresistant concrete, *ACI Materials Journal* , 90, no.6, pp. 545-51 (1991).
- 67.Xu Z., Tang M., Beaudoin J.J.- Relationships between composition, structure and mechanical properties of very low porosity cementitious systems, *Cem. Concr. Res.* , v. 23, 187-195, (1993).
- 68.K. W.Nasser and P.S.H. Lai – Resistance of fly ash concrete to freezing and thawing, in *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Vol1, Ed. V.M. Malhotra, ACI SP –132, pp. 205-26 (Detroit,Michigan, 1992).
- 69.A. Bilodeau and V.M. Malhotra – Concrete incorporating high volumes of ASTM Class F fly ashes : mechanical properties and resistance to deicing salt scaling and to chloride–ion penetration, in *Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Vol 1, Ed.V.M. Malhotra, ACI SP–132, pp.319-49 (Detroit,Michigan, 1992).
- 70.H.T. Cao et al. – Corrosion behaviours of steel embedded in fly ash blended cements, *Durability of Concrete*, Ed.V.M. Malhotra, ACI SP--145, pp.215-27 (Detroit,Michigan, 1994).
- 71.K. Wesche (Ed.) - *Fly Ash in Concrete*, RILEM Report of Technical Committee 67-FAB, section 3.2.5. by J. Bijen, p.103 (E&FN Spon, London ,1991).
- 72.R. Lewandowski - Effect of different fly-ash qualities and quantities on the properties of concrete, *Betonweerk : Fertigteil*, Nos 1, 2 and 3, 18 pp.(1983).
- 73.P.J. Tikalsky, P.M. Carrasquillo and R.L. Carrasquillo – Strength and durability considerations affecting mix proportioning of concrete containing fly ash *ACI Materials Journal*, 85, No. 6, pp. 505- 11 (1998).



74. Silsbee M.R., Roy D.M., Perez-Pena M. – Recent developments in macro-defect-free cement materials: an overview”, in *Ceramic Transaction* ed. by University of British Columbia, 395-411, (1989).
75. Avram C., Bob C–Noi tipuri de betoane speciale, Ed. Tehnica, Bucuresti, (1980).
76. Ohama Y. – Recent research and development in concrete – polymer composites, *4<sup>th</sup> International Conference CANMET ACI for superplasticisers and other chemical additives in concretes*, Montreal, Canada, ed. Malhotra V. M., 775-805 (1994).
77. ACI 226.3R-87, Use of fly ash in concrete, *ACI Manual of Concrete Practice, Part.I; Materials and General Properties of Concrete*, p.29 (Detroit, Michigan, 1994).
78. Mureșean I. – Chimia macromoleculilor, Ed. Didactică și Pedagogică, București (1967).
79. ACI 318- 95- Building code requirements for structural concrete, *ACI Manual of Concrete Practice, Part. 3: Use of Concrete in Buildings Design, Specifications, and Related Topics*, 345 pp. (Detroit, Michigan, 1996).
80. Alford N. McN., Groves G.W., Double D.D. – Physical properties of high strength cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, v. 12, 349-358, (1982).
81. Roy D.M. – Advanced cement system, including CBC, DSP, MDF, *9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, v. II, 357-366, (1992).
82. Young J.F. – Macro-defect-free cement : a review, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.179, 101-121, (1991).
83. Young J.F. – Macro-defect-free cement: a novel organo-ceramic composite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 271, 609-619, (1992).
84. Alford N. McN., Birchall J.D. – The properties and potential applications of macro-defect-free cement, very high strength cement-based materials, *J. of Mat. Sci.*, v. 20, 265-276, (1985).
85. P.J. Nixon et al. – The effect of pfa with a high total alkali content on pore solution composition and alkali-silica reaction, *Mag. Concr. Res*, 38, No.134, pp. 30-35 (1986).
86. Lewis J.A, Boyer M. , Bentz D.P. – Binder distribution in macro-defect-free cements : relation between percolative properties and moisture absorption kinetics *J. Am. Ceram. Soc.* , v.77, nr.3, 711-716, (1994).
87. Young J.F. – Microstructural development in very high strength cement pastes, in *Hydration and Setting*, ed. by A.Noat and J.C. Mutin 1992 RILEM. Published by E & FN Spon , 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN. 0419 17760 4.
88. Montanaro L., Festa D., Bachorrini A., Penati A. – Influence of added polymer emulsions on the short – term physical and mechanical characteristics of plastic mortar, *Cem. Concr. Res.* , v. 20, 62-68 ,(1990).



89. Chandra S., Flodin P.- Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration, *Cem. Concr. Res.*, v.17, 875-890, (1987).
90. Marchese B., Valerio P., Marchese P. – Compositi cementizi rinforzati con fibre di acciaio. Parte I.: Composizione e proprietà, *L'industria Italiana del Cemento*, nr.7-8, 444-456, (1995).
91. Diamond S. – The microstructure of cement paste in concrete, *8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brazilia, v. I, 122-137, (1986).
92. Shuguang H. – The increasing strength mechanism of the role of interfacial bond in MDF cement, *9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, v. II, 393-399, (1992).
93. Ș. Solacolu – Chimia fizică a silicaților tehnici, Ediția a II-a, Editura Tehnică, București, 1968.
94. R. Seim – Minerale, Lizenzausgabe für Gesellschaft für Literatur und Bildung, Neuman Verlag, Leipzig, 1981.
95. G. Pârvu – Minerale și roci, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1963.
96. I. Ionescu, T. Ispas – Proprietățile și tehnologia betoanelor, Editura Tehnică, București, 1983.
97. R. I. Lazău, C. Păcurariu, I. Lazău, **I. Neamțu** – 12<sup>th</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2001, Bucharest, p.126.
98. D. Becherescu, V. Cristea, Fr. Marx, I. Menessy, Fr. Winter – Metode fizice în chimia silicaților, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
99. N. I. Voina – Teoria și practica utilizării cenușilor de la centralele termoelectrice, Editura Tehnică, București, 1981.
100. I. Ionescu, T. Ispas – Proprietățile și tehnologia betoanelor, Editura Tehnică, București, 1997.
101. I. Teoreanu – Bazele tehnologiei lianților, Editura Tehnică, București, 1975.
102. M. Georgescu, M. F. Cibu – A VIII- Conferință de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice, CONCILOX VIII, Alba Iulia, 14 – 16 septembrie 2000, vol. III, p. 14.
103. A. Puri, J. Paceagiu, C. Dumitrescu - – A VIII - Conferință de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice, CONCILOX VIII, Alba Iulia, 14 – 16 septembrie, vol. III, p.45.
104. **I. Neamțu**, N. Rujenescu, I. Lazău, D. Becherescu - 8<sup>th</sup> International Conference UNIVERSITY 'S DAY of “Constantin Brâncuși”, Tg. Jiu, May, 24-26, 2002, p.100.
105. I. Lazău, **I. Neamțu**, N. Rujenescu, D. Becherescu, Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timișoara, vol. 45 (59), nr.2, 2000, p.261.
106. A. Bădănoiu – Teză de doctorat, Universitatea Politehnică București, 1997
107. Francois de Laarad – Cement and Concrete Results, Vol. 17., 1989, p.108
108. N. Mc. N. Alford, G. W. Grooes, D. D. Double – Cement and Concrete Results, Vol. 12, 1982, p.349.

- 
109. Harsh S., Naidu Y.C., Ghosh S.N. – Chemical interaction between PVA and hydrating HAC: infrared spectroscopic and thermoanalytical investigations “, 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, v. III, 406-412, (1992).
  110. Popoola O.O., Kriven W.M., Young J.F. – Microstructural and microchemical characterisation of a calcium aluminate-polymer composite (MDF cement), *J.Am.Ceram.Soc.*, v. 74, nr.8, 1928-1933, (1991).
  111. M.Coarnă - Teză de doctorat, Universitatea Politehnică București, 2001.
  112. **I.Neamțu**, I.Lazău, D. Becherescu, N.Rujenescu, E.Cicoare - Chemical Bulletin “Politehnica” Universitatea Timișoara, seria Chimie și Ingineria Mediului, Vol.49 (63),nr. 1-2, 2004, p.111.
  113. **I.Neamțu**, I. Lazău, D. Becherescu, E. Cicoare, E. Duma – Zilele Academice Timișene – Simpozionul “ Știința și Ingineria Materialelor Oxidice”, Timișoara, 22 – 23 Mai, 2003.
  114. SR EN 490/1999 - Țigle și accesorii din beton. Condiții pentru produse.
  115. SR EN 491/1999 - Țigle și accesorii din beton. Metode de încercare.
  116. **I.Neamțu**, D. Becherescu, I.Lazău, Georgeta Voicu în curs de apariție la Revista de Chimie.
  117. **I.Neamțu**, I. Lazău, D. Becherescu, Georgeta Voicu - Zilele Academice Timișene – Simpozionul “ Știința și Ingineria Materialelor Oxidice”, Timișoara, 26 – 27 Mai, 2005.